CONSTANTIN PĂTROESCU

ELENA DIMONIE DUMITRU CRUCERU

CHIMIE ANALITICĂ

Partea I

ECHILIBRE CHIMICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota IV 515992
Inventar C.19980 5056

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CONSTANTIN PĂTROESCU

ELENA DIMONIE DUMITRU CRUCERU

CHIMIE ANALITICĂ

Partea I

ECHILIBRE CHIMICE

II 174 251
S 174 252

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: Prof. dr. VALERICĂ DUMITRESCU
Prof. dr. ION TĂNASE

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI
COTA IV 515992

574/98

B.C.U. Bucureşti
C199805056

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 240 - 9

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

1. GENERALITĂŢI
1.1. LOCUL, ROLUL ŞI OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE. 1
1.2. PROCESUL ANALITIC 2
1.2.1. Scopul analizei. 3
1.2.2. Sampling 3
1.2.3. Trecerea analitului într-o formă măsurabilă. 5
1.2.4. Măsurarea componentului. 6
1.2.5. Calcularea rezultatelor şi interpretarea lor. 8

2. REACŢII ŞI REACTIVI ANALITICI
2.1. SOLUŢII. 9
2.1.1. Formele de existenţă ale solutului în soluţie. 9
2.1.2. Clasificarea substanţelor după solubilitate. 11
2.1.3. Electroliţi şi neelectroliţi. 12
2.1.4. Concentraţia soluţiilor. 13
2.1.5. Activitatea soluţiilor sau concentraţia activă 14
2.2. ECHILIBRE CHIMICE. 17
2.2.1. Constante de echilibru. 17
2.2.2. Reacţii chimice totale. 19
2.2.3. Reacţii chimice parţiale. 20
2.2.4. Clasificarea echilibrelor chimice. 21
2.3. REACTIVI ANALITICI. 21
2.3.1. Definirea reactivilor analitici. 21
2.3.2. Reactivi anorganici. 22
2.3.3. Reactivi organici. 22
2.3.4. Clasificarea reactivilor organici. 26
2.3.4.1. Reactivi organici ce conţin numai grupări reactive acide. 26
2.3.4.2. Reactivi organici ce conţin numai grupări reactive bazice. 27
2.3.4.3. Reactivi organici ce conţin grupări reactive mixte (acide şi bazice). 27
2.3.4.4. Reactivi organici cu caracter oxido-reducător. 28
2.3.4.5. Coloranţi organici bazici. 29
2.3.4.6. Reactivi organici de sinteză. 30
2.3.5. Caracteristicile reactivilor analitici. 31
2.3.5.1. Solubilitatea reactivilor analitici. 31
2.3.5.2. Puritatea reactivilor analitici. 33
2.3.5.3. Stabilitatea reactivilor analitici. 34
2.3.5.4. Selectivitatea şi sensibilitatea reactivilor analitici. 34
2.4. REACŢII ANALITICE. 35
2.4.1. Definirea reacţiilor analitice. 35
2.4.2. Clasificarea reacţiilor analitice. 35

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.5 SENSIBILITATEA REACȚIILOR ȘI REACTIVILOR ANALITICI. 36
2.5.1. Definirea sensibilității. 36
2.5.2. Factorii care influențează sensibilitatea reacțiilor analitice. 38
2.6. SELECTIVITATEA REACȚIILOR ȘI REACTIVILOR ANALITICI. 40
2.6.1. Definirea selectivității. 40
2.6.2. Factorii care influențează selectivitatea reacțiilor analitice. 41

3. ECHILIBRE CU SCHIMB DE PROTONI
3.1. TEORII ASUPRA ACIZILOR ȘI BAZELOR. 45
3.1.1. Teoria Arhenius. 45
3.1.2. Teoria solventului. 45
3.1.3. Teoria Brönsted-Lowry. 46
3.1.4. Teoria Lewis. 47
3.2. PRODUSUL IONIC AL APEI. 47
3.3. REACȚII ÎNTRE ACIZI ȘI BAZE. 51
3.4. TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR ÎN SOLUȚIE APOASĂ. 53
3.5. RELAȚIA HENDERSON-HASSELBACH. 57
3.6. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE. 58
3.6.1. pH-ul soluțiilor de acizi sau baze tari. 59
3.6.1.1. Acizi moleculari monoprotici tari. 59
3.6.1.2. Baze monoprotice tari. 59
3.6.2. pH-ul soluțiilor apoase de acizi slabi. 60
3.6.3. pH-ul soluțiilor apoase de baze slabe. 62
3.6.4. pH-ul soluțiilor apoase de acizi poliprotici slabi și baze poliacide. 64
3.6.5. pH-ul soluțiilor apoase de amestecuri de acizi. 64
3.7. HIDROLIZA SĂRURILOR. 65
3.7.1. Hidroliza sărurilor formate din acizi tari și baze slabe. 67
3.7.2. Hidroliza sărurilor formate din baze tari și acizi slabi. 69
3.7.3. Hidroliza sărurilor formate din acizi slabi și baze slabe. 71
3.7.4. Hidroliza sărurilor neutre de tip Na_nA. 74
3.7.5. Hidroliza soluțiilor apoase de săruri acide. 75
3.7.6. Aplicații ale hidrolizei în analiză. 76
3.8. SOLUȚII TAMPON. 77
3.8.1. Mecanismul de funcționare al sistemelor tampon. 77
3.8.2. pH-ul soluțiilor tampon 78
3.8.3. Capacitatea tampon. 79
3.8.4. Indicele tampon. 80
3.8.5. Sisteme fiziologice. 81
3.9. DISTRIBUȚIA DIFERITELOR SPECII ACID-BAZĂ ÎN FUNCȚIE DE pH. DIAGRAME DE DISTRIBUȚIE 83
3.10. PROBLEME. 87

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU MOLECULE. ECHILIBRE DE COMPLEXARE.

4.1. DEFINIREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE. 93
4.2. FORMAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE. 94
4.3. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE. 96
4.3.1. Influența naturii ionilor metalici și a liganzilor asupra stabilității combinațiilor complexe. 97
4.3.2. Influența mediului de reacție asupra stabilității combinațiilor complexe. 100
4.3.2.1. Influența pH-ului asupra stabilității combinațiilor complexe. 100
4.3.2.2. Influența liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe. 104
4.3.2.3. Influența simultană a mai multor factori asupra stabilității combinațiilor complexe. 107
4.4. CONCENTRAȚIA SPECIILOR COMPLEXE LA ECHILIBRU. 109
4.4.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru. 109
4.4.2. Calcularea concentrației speciilor complexe la echilibru. 113
4.5. APLICAȚIILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN CHIMIA ANALITICĂ. 115
4.6. PROBLEME. 116

5. ECHILIBRE CU SCHIMB DE ELECTRONI

5.1. OXIDANȚI ȘI REDUCĂTORI. 119
5.1.1. Reacții între oxidanți și reducători. 119
5.1.2. Tăria oxidanților și a reducătorilor. 120
5.2. CELULE ELECTROCHIMICE. 122
5.3. ECUAȚIA LUI NERNST. 124
5.4. POTENȚIALUL STANDARD APARENT. 129
5.5. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ POTENȚIALUL REDOX. 130
5.5.1. Influența precipitării. 130
5.5.2. Efectul complexării. 131
5.5.3. Influența pH-ului. 135
5.6. r_{H_2} -ul. 139
5.7. CONSTANTA ECHILIBRULUI REDOX. 140
5.8. AMFOLIȚI REDOX. 141
5.9. SOLUȚII TAMPON REDOX. 142
5.10. CARACTERUL OXIDANT ȘI REDUCĂTOR AL APEI. 143
5.11. APLICAȚII ANALITICE ALE REACȚIILOR REDOX. 145
5.12. PROBLEME. 148

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE
6.1. SOLUBILITATEA NEELECTROLIȚILOR. 153
6.1.1. În soluții ideale. 153
6.1.2. În soluții reale. 155
6.2. SOLUBILITATEA ELECTROLIȚILOR GREU SOLUBILI. 160
6.2.1. Echilibre de precipitare-dizolvare. 160
6.2.1.1. Produsul de solubilitate. 161
6.2.1.2. Relația dintre solubilitate și produsul de solubilitate. 162
6.2.2. Factorii care afectează echilibrele de precipitare-dizolvare. 163
6.2.2.1. Factorii care acționează în fază solidă. 163
6.2.2.2. Factorii care acționează în fază lichidă. 166
6.2.2.2.1. Electrolitul inert. 166
6.2.2.2.2. Ionul comun. 167
6.2.2.2.3. Agenții complexanți. 168
6.2.2.2.4. Influența concentrației protonilor din soluție. 172
6.2.2.2.5. Influența agenților redox asupra solubilității sărurilor. 179
6.2.2.2.6. Influența solventului asupra solubilității sărurilor. 180
6.2.3. Factorii fundamentali care afectează solubilitatea compușilor ionici. 181
6.2.3.1. Energia liberă a soluției. 181
6.2.3.2. Influența parametrilor ionici asupra solubilității. 186
6.2.3.3. Solubilitatea sărurilor metalelor tranziționale. 188
6.2.3.4. Modelul electrostatic al solubilității. 189
6.2.3.5. Solubilizarea complecșilor. 190
6.2.4. Solubilizarea substanțelor anorganice greu solubile. 192
6.2.4.1. Dizolvarea pe cale umedă. 193
6.2.4.2. Dizolvarea pe cale uscată. 194
6.3. PROBLEME. 196

BIBLIOGRAFIE 205

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. GENERALITĂŢI

1.1. LOCUL, ROLUL ŞI OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE

Obiectul de studiu al ştiinţei chimice este studiul întregii materii, atât organice (care stă la baza lumii vii, vegetale şi animale) cât şi anorganice, care constituie baza lumii moarte (minerale, roci).

Cercetarea, în domeniul chimiei, cuprinde două direcţii principale: analiza componentelor unei substanţe, sau compus chimic (calitativă, cantitativă şi structurală) şi sinteza de substanţe (noi sau asemănătoare unor compuşi cunoscuţi, existenţi în natură). Corespunzător celor două direcţii s-au conturat disciplinele de chimie analitică şi de sinteză chimică, organică şi anorganică.

În lucrarea de faţă ne vom referi la chimia analitică. Se poate afirma că rolul esenţial al chimiei analitice este carcterizarea, din punct de vedere chimic, a materiei. Dar, noţiunea de materie fiind foarte cuprinzătoare, chimia analitică este chemată să joace un rol important în diagnoza clinică, în controlul calităţii medicamentelor şi al alimentelor, în agricultură, industrie, în controlul calităţii mediului, etc. Un exemplu de aplicare a analizei chimice în medicină este monitorizarea glucozei din sângele bolnavilor cu diabet. De asemenea, este important de cunoscut conţinutul în azot al unor îngrăşăminte utilizate în agricultură, de acesta depinzând eficienţa lor. Controlul medicamentelor implică atât evaluarea concentraţiei principiilor active, cât şi determinarea, ca şi în cazul alimentelor, a unor substanţe toxice provenite din procesul de producţie sau alte surse contaminante.

Bazându-se pe cunoştiinţele generale de chimie şi pe interpretarea rezultatelor analizei chimice, chimia analitică contribuie la dezvoltarea teoretică şi practică a ştiinţei chimice.

Chimia analitică nu poate fi confundată cu analiza chimică. Analiza chimică urmăreşte un scop imediat, mai limitat, adică se încadrează în tactica procesului cunoaşterii. În schimb, prin faptul că studiază şi elaborează principii şi tehnici generale de analiză, ea urmărind un scop prospectiv de stabilire a unei imagini de ansamblu, chimia analitică se încadrează în strategia procesului cunoaşterii. Am putea spune că analiza chimică îndeplineşte un rol de subordonare în raport cu chimia analitică.

Materia poate fi caracterizată din punct de vedere chimic sub două aspecte: calitativ, adică *ce* elemente chimice conţine, şi cantitativ, adică ***în ce raport*** se află elementele chimice componente. Se poate, astfel, face o primă clasificare a analizei chimice în *analiză chimică calitativă* şi *analiză chimică cantitativă*. În general, analiza calitativă precede analiza cantitativă. Analiza calitativă şi cantitativă se aplică atât probelor de natură anorganică cât şi organică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Testele calitative se pot efectua pe cale chimică, cu ajutorul reactivilor selectivi, sau pe cale instrumentală. De exemplu, dacă la adăugarea nitratului de argint într-o soluție apare un precipitat alb, acesta indică prezența anionului clorură (Cl^-) în proba respectivă. Sau, cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu se pot evidenția diferite clase de compuși organici sau de grupări funcționale ale acestora.

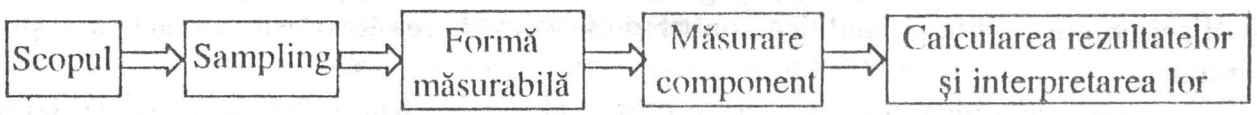
Dacă putem considera testarea calitativă ca fiind mai simplă și relativ rapidă, analiza cantitativă este mai complicată, laborioasă, și, nu de puține ori, îndelungată. Înainte de abordarea analizei trebuie cunoscut istoricul probei, adică date despre prelevarea, transportul și conservarea acesteia până în momentul analizei.

Analiza calitativă se aplică în ambele domenii, atât anorganic cât și organic.

Există tendința de a acorda o importanță mai mică analizei calitative comparativ cu cea cantitativă. Totuși există și cazuri în care aspectul calitativ devine foarte important, elucidarea lui necesitând aparatură de înaltă performanță. O astfel de situație o reprezintă testarea antidopig a sportivilor. Lista substanțelor prohibite (stimulenți, steroizi, diuretici, narcotice, analgezice, etc.) cuprinde peste cinci sute de constituenți activi care trebuie identificați rapid în probe biologice (urină, sânge) unde se găsesc în cantități foarte mici. Aceste teste presupun metode combinate de prelucrare a probei (hidroliză, extracție, derivatizare) și implică tehnici de vârf cum sunt imunoanaliza și cuplajele cromatografie de gaze sau cromatografie de lichide cu spectrometria de masă.

1.2. PROCESUL ANALITIC

Procesul analitic, atât pentru analiza calitativă cât și pentru cea cantitativă, cuprinde o serie de etape sau stadii operaționale obligatorii,și anume:



Fiecare dintre aceste stadii are importanța sa și va fi discutat în secțiunile ce urmează.

Scopul în care se efectuează analiza trebuie să fie bine stabilit, în caz contrar nu are rost declanșarea întregului proces chimico–analitic, care este de altel destul de costisitor. După definirea scopului, este necesară acumularea unei serii de informații referitoare la tipul de probă ce urmează să fie analizată, la conținutul aproximativ de analit (componentul care se analizează), la matricea probei (elemente însoțitoare ale analitului) și la precizia cerută în analiză. Și aceasta pentru că, în funcție de aceste informații furnizate de beneficiar și pe baza unei ample documentări se fixează tehnicile de recoltare a probei, de trecere în soluție, de separarea de interferențe, se selectează metoda de analiză și aparatul de măsură și se estimează costul total al procesului analitic.

Se poate afirma că etapele: scopul, interpretarea reazultatelor și corelarea lor cu scopul propus interesează în special pe beneficiarul analizei, chimistului analist revenindu-i sarcina de mare răspundere de a efectua cât mai corect stadiile intermediare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

luarea probei, dizolvarea ei, separarea și trecerea analitului într-o formă măsurabilă, măsurarea propriu-zisă, calcularea și prezentarea rezultatelor.

1.2.1. SCOPUL ANALIZEI CHIMICE

Scopurile unei analizei chimice pot fi foarte diversificate, ele reflectând domeniile de aplicare ale acesteia. De asemenea, ca scop poate fi definită și verificarea unei metode (tehnici) de analiză dezvoltată în condiții de laborator pe probe reale, ce implică matrici complicate.

Se poate afirma că scopul și corelarea rezultatelor cu acesta, uneori chiar și interpretarea rezultatelor, interesează pe beneficiarul analizei. Chimistului analist îi revine sarcina de a găsi metodele și tehnicile de analiză adecvate fiecărui tip de probă și respectiv analit. De altfel, scopul analizei chimice este acela care declanșază și condiționează în același timp celelalte stadii operaționale.

1.2.2. SAMPLING

Sampling–ul este un stadiu operațional care cuprinde următoarele aspecte: luarea probei reprezentative, pregătirea ei pentru analiză, aducerea în soluție (pentru probele aflate în stare solidă) și izolarea, dacă este cazul, analitului din matricea probei. Această izolare se face, de exemplu, pentru a evita interferențele date de componentele ce nu constituie scopul respectivei analize chimice.

O probă este aptă pentru a fi analizată dacă îndeplinește o serie de condiții și anume: să fie reprezentativă, să fie omogenă, să fie ferită de contaminări sau alterări și să aibe masă suficientă.

Proba reprezentativă este, în conformitate cu definiția I.U.P.A.C. (Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată) o porțiune dintr-un material prelevată în așa fel încât să reprezinte materialul. Aceasta înseamnă că proba trebuie să aibă aceeași compoziție chimică ca și întregul material analizat.

Probele se pot afla în oricare dintre cele trei stări de agregare: solidă, lichidă sau gazoasă. Starea de agregare a probei influențează metodele utilizate la prelevare. Astfel problema luării unei probe dintr-un amestec gazos sau lichid, care prezintă zone de inomogenitate datorită mobilității sale fizice, se pune în mod diferit față de prelevarea unei porțiuni dintr-un amestec solid, stabil. Este foarte dificil de luat o probă reprezentativă sau medie din aerul atmosferic unde intervin tot felul de curenți laterali, ascendenți sau descendenți și unde compoziția poate varia cu stratificarea sau/și temperatura; sau din apa râurilor, mărilor și oceanelor unde compoziția variază foarte mult cu clima, cu stratificația, cu sursele de alimentare și cu posibilitățile aleatorii de poluare. În aceste situații, în locul prelevării unei probe reprezentative sau medii se preferă efectuarea unui număr imens de analize (și aici un rol important revine

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

automatizării) pe probe prelevate din locuri și în condiții diferite și prezentarea rezultatelor ca valori medii ale determinărilor.

Pe de altă parte, pentru analiza unui material solid, cu compoziție stabilă, luarea unei probe reprezentative este preferabilă și obligatorie. Astfel, dintr-un material solid staționar friabil sau dur (minereu aflat, de exemplu, într-un vagon, ca haldă sau zăcământ) sau în mișcare (pe o bandă transportoare), cu o masă ce variază de la câteva tone până la milioane de tone și alcătuit din fragmente (friabile sau dure) cu dimensiuni situate între 10^{-2} mm – 1 m se poate lua o probă reprezentativă de ordinul a câtorva grame. Obținerea acestei probe este rezultatul repetării unei succesiuni de operații fizice și anume: concasare (mărunțire), omogenizare, cuartare, măcinare și poate dura chiar luni de zile.

Omogenizarea probei. Proba de analizat este omogenă dacă compoziția chimică este aceeași în toate punctele ei materiale. Omogenizarea rezultă prin fărâmițarea, măcinarea și mojararea repetată în concasoare, mori speciale sau în dispozitive de oțel sau agat. Există și situații în care omogenizarea prin mojarare nu este posibilă. Acesta este cazul probelor de nisip aurifer, unde acest tip de omogenizare nu este indicat fiindcă pepitele de aur nu se sfarmă ci se aplatizează, în același timp având loc și stratificarea lor, datorită masei specifice mari a acestora. Din această cauză, pentru analiza chimică a aurului se utilizează probe solide cu masa de 50 – 100 g cărora li se aplică tehnica clasică docimazică.

Măcinarea fină a probei. Înainte de dizolvare proba solidă trebuie mojarată foarte fin, astfel încât particulele rezultate să aibe dimensiuni care să le permită trecerea prin site de oțel cu 10^4 ochiuri pe centimetrul patrat. Această condiție este necesară pentru că facilitează un contact cât mai intim între particulele probe și agentul dizolvant care permite trecerea probei în fază lichidă. Totodată, așa cum s-a mai arătat, măcinarea fină contribuie și la omogenizarea probei.

Cunoașterea istoricului probei. Aceasta trebuie realizată înaintea începerii pregătirii probei pentru analiză și include date despre luarea probei, transportul la laborator și conservarea ei în vederea analizei. Este necesar ca proba să fie însoțită de o fișă de prelevare care să conțină: materialul, locul, data luării probei, numărul acesteia, numele operatorului și condițiile de prelevare, transport și conservare.

Cu excepția eșantioanelor solide greu solubile, în probele lichide sau gazoase este ideal ca analitul (analiții) să poată fi determinat imediat. În realitate, între prelevarea și analiza acestor probe se scurge o perioadă de timp, suficientă pentru alterarea concentrației sau naturii analitului datorită unor pierderi fizice (volatilizare, adsorpție pe pereții vasului) sau chimice (oxido – reducere). Ultimul caz face necesară stabilizarea analitului în probă cu diferiți agenți chimici. Ca exemple se pot aminti stabilizarea anionului sulfură (S^{2-}) în probe de apă prin adăugarea de acetat de zinc sau de cadmiu, a glucozei în sânge cu florură de sodiu, a dioxidului de sulf în probe de aer prin barbotarea în soluții de hidroxizi alcalini.

Dacă din această fișă de prelevare rezultă că proba nu este, dintr-un motiv sau altul, aptă pentru a fi luată în analiză se renunță la începerea procesului analitic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cantitatea de probă. Proba trebuie să fie în cantitate suficientă pentru a permite analiza. Masa probelor variază în funcție de felul investigației la care sunt supuse. Dacă pentru analiza chimică masa probelor solide este de ordinul gramelor, pentru testări tehnologice aceasta poate fi de ordinul kilogramelor sau al tonelor.

În afară de felul analizei, masa probei depinde și de o serie de alți factori cum sunt: dimensiunea fragmentelor componente, cantitatea procentuală de analit aflată în material, eroarea convenită admisă în analiză și masa specifică a materialului. În plus, masa probei se amplifică ținând cont și de faptul că trebuiesc păstrate duplicate ale probei pentru a soluționa eventuale litigii care pot apărea între părți, după analiză.

Pregătirea probei pentru măsurarea analitului. În general, pentru efectuarea analizei nu se folosește întreaga probă prelevată ci numai o parte din aceasta, măsurată cu mare precizie. Astfel, partea folosită din probele gazoase sau lichide este măsurată în unități de volum, iar din probele solide, în unități de masă. Mărimea acestei părți este condiționată de gradul de precizie și de acuratețe cu care se efectuează determinarea și, implicit, de cantitatea de analit din probe.

Să luăm exemplul determinării analiților anorganici dintr-o probă solidă. Din ea se iau în analiză părți cu masa cuprinsă între 0,5 – 1,0 g Acestea se usucă la 105 – 110 °C pentru eliminarea umidității și, dacă este cazul, se calcinează la 400 – 700 °C pentru îndepărtarea substanțelor organice. Ultima operație se poate realiza și prin mineralizarea probei la cald, cu acizi minerali (obișnuit un amestec de acid sulfuric și acid azotic).

Cu excepția metodelor nedestructive, marea majoritate a metodelor chimice și instrumentale de analiză se aplică analitului aflat în fază lichidă și de aceea probele solide trebuiesc aduse în soluție, dizolvate. În funcție de natura analitului, sau probei în ansamblu, dizolvarea se poate face cu apă, soluții diluate de acizi, soluții concentrate de acizi (mai rar baze) la rece sau la cald. În unele cazuri trebuiesc utilizate metode mai energice cum este topirea cu fondanți bazici sau acizi, reducători sau oxidanți și sulfuranți (vezi secțiunea 6.2.4).

În multe situații este necesar ca analitul să fie separat de elemente interferente sau, mai general, de matrice. Există diferite tehnici care duc la realizarea separării cum ar fi distilarea, dializa, precipitarea sau extracția cu solvenți organici. În același scop se poate folosi și mascarea chimică a componentelor jenante.

Atât pregătirea probei cât și analiza chimică propriu-zisă necesită reactivi și solvenți cu grad înalt de puritate, soluții cu caracteristici fizico – chimie bine determinate (pH, soluții tampon, soluții etalon). De aceea alegerea și pregătirea acestora trebuie făcută cu multă grijă.

1.2.3. TRECEREA ANALITULUI ÎNTR-O FORMĂ MĂSURABILĂ

La soluția analitului, separat de interferențe, se adaugă un reactiv chimic adecvat și, în urma reacției dintre cele două specii, rezultă un compus caracterizat printr-o proprietate măsurabilă (masă, culoare, potențial, ș.a.) care este funcție de concentrația analitului:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$P = f(C) \qquad (1.1)$$

Deci, în procesul de trecere a analitului în forma măsurabilă trebuie să se acorde atenția cuvenită reactivilor și reacțiilor chimice. Pentru a fi utilizați în analiza chimică, reactivii trebuie să îndeplinească o serie de condiții, printre care amintim: să fie puri, stabili, selectivi și sensibili și să conducă la reacții practic totale din care să rezulte compuși ușor sesizabili prin culoare, solubilitate, slabă disociere (vezi capitolele 2 și 3). Ca și în cazul reactivilor chimici, reacțiile chimice utilizate în chimia analitică trebuie să îndeplinească condițiile: să fie simple, să decurgă cu viteză mare, să fie totale, să fie sensibile și selective, să aibe un mecanism cunoscut și să conducă la compuși ușor sesizabili (vezi capitolele 2 și 4). În marea lor majoritate, reacțiile chimice utilizate în chimia analitică sunt echilibre chimice ce se produc în soluții, așa cum sunt: echilibrele de oxido – reducere, echilibrele de complexare și echilibrele de precipitare (vezi secțiunea 2.2 și capitolele 4, 5 și 6).

1.2.4. MĂSURAREA COMPONENTULUI

Măsurarea componentului, sau mai precis a unei proprietăți a acestuia (masă, culoare, potențial, etc.), este mai importantă în analiza cantitativă. În cazul analizei calitative se urmărește numai efectul imediat observabil cu ochiul liber al reacției , de exemplu apariția unui precipitat, compus colorat sau degajarea de gaze.

Tabelul 1.1. Clasificarea analizelor chimice în funcție de cantitatea de probă și cea a analitului conținut în aceasta.

Tipul de analiză	Cantitatea de probă		Cantitatea de analit dozat
	g	cm^3	
Macroanaliza	$> 10^{-1}$	> 5	$> 10^{-4}$
Semimicroanaliza	$10^{-2} - 10^{-1}$	$5\times10^{-2} - 5$	10^{-5}
Microanaliza	$10^{-3} - 10^{-2}$	$< 5\times10^{-2}$ *	10^{-6}
Ultramicroanaliza	$< 10^{-3}$	-	$< 10^{-6}$

* un volum de probă mai mic de 0,05 cm^3 este dificil de prelevat.

Pentru determinarea cantitativă a analitului se pot utiliza metode variate (funcție de natura probei) de la cele mai simple până la cele mai complexe. In alegerea unei metode de analiză se iau în considerare o serie de factori dintre care amintim: simplitatea, sensibilitatea, selectivitatea, acuratețea și precizia, prețul de cost și rapiditatea. Alte criterii sunt și cantitatea de probă avută la dispoziție, precum și concentrația estimată de analit din probă, *majoră* (> 1 %), *minoră* (0,1 – 1,0 %) sau *în urme* (< 0,1 %). În funcție de aceste criterii analiza chimică se clasifică în macro–, semi–micro–, micro– și ultramicroanaliză. Această clasificare este prezentată în tabelul 1.1. Natura componentului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de determinat condiționează alegerea metodei de analiză, clasică sau instrumentală, și a instrumentului de măsură.

Metodele chimice (clasice) de analiză sunt metode relativ simple, precise și care nu necesită o aparatură sofisticată. Dezavantajul lor principal este faptul că sunt laborioase. Astfel, cea mai veche, dar și cea mai precisă metodă chimică de analiză cantitativă este ***metoda gravimetrică***. Aceasta se bazează pe separea analitului de matrice prin precipitare. Compusul greu solubil ce se formează se filtrează, se spală, se usucă, se calcinează până la masă constantă (calcinări și răciri repetate) și *se cântărește* [1]. Aceste operații arată că, deși metoda gravimetrică este cea mai simplă și cea mai precisă, ea este foarte laborioasă și de lungă durată.

Din punct de vedere al preciziei, pe locul doi se clasează ***metoda titrimetrică*** de analiză. Titrimetria se bazează pe *măsurarea volumului de reactiv* (*titrant*) necesar într-o reacție stoechiometrică cu analitul.

Deși ambele au aproximativ aceeași precizie, de ordinul zecimilor de procent, totuși titrimetria este mai simplă și implică un timp de lucru mai scurt comparativ cu metoda gravimetrică. Ambele metode chimice se aplică cu rezultate bune în analiza componenților majori, și, în unele cazuri, chiar minori.

Metodele instrumentale de analiză se bazează pe *măsurarea unei proprietați fizice* (*electrice sau optice*) a analitului sau a unui compus ce conține analitul. Dintre cele mai importante metode instrumentale amintim: metodele electrometrice (potențiometria, polarografia), spectrometria de absorbție și emisie moleculară (vizibil, ultraviolet, infraroșu, fluorescență), spectrometria de absorbție și emisie atomică, spectrometria de emisie moleculară, spectrometria de raze X și spectrometria de masă.

Tabelul 1.2. Parametrii caracteristici pentru gravimetrie, cromatografie și voltametrie.

Parametru / Metoda	Sensibilitate (mol L^{-1})	Precizie (%)	Selectivitate	Durata analizei	Preț de cost	Domeniul principal de utilizare
Gravimetrie	$10^{-1} - 10^{-2}$	0,1	slab–moderată	mică	scăzut	anorganic
Cromatografie	$10^{-3} - 10^{-9}$	2 – 5	bună	mică–moderată	moderat–ridicat	organic
Voltametrie	$10^{-3} - 10^{-9}$	2 – 5	bună	moderată	moderat	anorganic și organic

Comparativ cu metodele gravimetrice și volumetrice (titrimetrie), metodele moderne de analiză (instrumentale) sunt mai sensibile, determină concentrații foarte mici

[1] gravimetrie: *gravis* = greutate, *metron* = măsură, gr.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de analit, și necesită cantități mai mici de probă. Ele sunt, în general, mai rapide și mai comode (puțin laborioase) dar și mai costisitoare decât metodele clasice. Metodele instrumentale se pot aplica direct la determinarea analiților minori sau *în urme* ($< 10^{-6}$ g). În tabelul 1.2 sunt prezentați, comparativ, câțiva parametrii caracteristici pentru o metodă de analiză clasică și două instrumentale, cromatografie și voltametrie.

1.2.5. CALCULAREA REZULTATELOR ȘI INTERPRETAREA LOR

După determinarea concentrației analitului, într-o fracțiune a soluției probei, aceasta se raportează la întreaga probă. Rezultatul se poate prezenta în valori absolute sau în valori relative. Frecvent se utilizează prezentarea concentrației analitului în probă, în valori relative (%) sau în părți per milion, (*ppm*). Pentru o corectitudine mai mare a rezultatului, analiza unui constituent dintr-un material se efectuează în trei sau mai multe fracțiuni din probă și rezultatul se prezintă ca valoare medie a determinărilor, calculându-se, de obicei, și abaterea standard.

S-a arătat până aici complexitatea procesului analitic, care cuprinde mai multe etape și foarte multe operații chimice. Aceasta înseamnă că, analistul trebuie să aibe o bună pregătire profesională, o experiență îndelungată în activitatea de laborator și o conștiinciozitate deosebită în efectuarea analizei chimice. Fiecare dintre etapele și operațiile procesului analitic trebuiesc efectuate cât mai corect astfel încât rezultatul analizei chimice să se apropie cât mai mult de valoarea reală a determinării, adică să se respecte două condiții de bază ale rezultatului analitic, acuratețea și precizia. Un rol important trebuie să se acorde concordanței dintre rezultatul obținut, în urma analizei, și scopul propus inițial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

2.1. SOLUȚII

Majoritatea reacțiilor chimice folosite în chimia analitică au loc în fază lichidă (soluție). Acest fapt presupune ca atât reactivii analitici cât și probele de analizat să se găsească sub formă de soluție.

Soluțiile sunt amestecuri omogene (lichide, solide sau gazoase) formate din două sau mai multe substanțe între care nu există interacții chimice. Substanța cu pondere majoritară poartă numele de solvent sau dizolvant, iar cea minoritară (cele minoritare) de solut sau dizolvat. În cadrul chimiei analitice, cele mai importante sunt soluțiile lichide obținute prin dizolvarea substanțelor în apă sau într-un solvent organic polar (alcool, acetonă) sau nepolar (hexan, benzen).

2.1.1. FORMELE DE EXISTENȚĂ ALE SOLUTULUI ÎN SOLUȚIE

Dizolvarea unei substanțe într-un solvent pur este, în general, un fenomen fizic de trecere a solutului, la nivel molecular sau ionic, în masa solventului. Acest proces urmează unor interacții de natură electrostatică (ion–dipol, dipol–dipol, legături de hidrogen, legături de tip van der Waals, etc.) între particulele de solut și cele ale solventului. Substanța dizolvată în solventul pur nu își modifică natura chimică. După îndepărtarea solventului se obține substanța inițială.

Dizolvarea substanțelor (solide sau lichide), într-un solvent pur, este efectul a cel puțin două procese fizice. Unul de disociere a solutului și a solventului în ioni sau molecule libere, iar altul de solvatare (de hidratare atunci când solventul este apă) a ionilor și moleculelor solutului cu moleculele solventului. Ambele procese decurg simultan și se influențează reciproc. Primul proces este endoterm, iar cel de-al doilea exoterm. Pentru ca o substanță să se dizolve într-un anumit solvent trebuie ca energia de solvatare să fie mai mare decât energia de disociere a solutului în ioni sau molecule libere.

Solvatarea particulelor solutului de către moleculele solventului este procesul cel mai important al dizolvării. Ea este dependentă atât de natura substanței care se dizolvă (structură, raze ionice, sarcină electrică, etc.) cât și de natura solventului. Natura solutului și a solventului determină nu numai intensitatea, dar și tipul interacțiilor între particulele solutului și moleculele solventului.

Astfel, între dizolvații ionici sau moleculari (mai mult sau mai puțin polari, hidrofili) și solvenții polari (apă, alcooli) au loc, în procesul dizolvării, interacțiuni de tip ion–dipol, dipol–dipol sau formarea de legături de hidrogen rezultând ioni sau molecule solvatate (hidratate).

Echilibrul de dizolvare–cristalizare pentru substanțele solide ionice (anorganice și organice) se poate scrie sub forma generală:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\underset{\text{substanță solidă ionică}}{M^+A^-} + \underset{\text{solvent polar}}{(i+j)S} \underset{\text{cristalizare}}{\overset{\text{dizolvare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{ioni solvatați prin interacțiuni ion - dipol}}{MS_i^+ + AS_j^-} \qquad (2.1)$$

iar pentru cele moleculare (cu caracter slab polar) astfel:

$$\underset{\text{substanță solidă slab polară}}{MA} + \underset{\text{solvent polar}}{(i+j)S} \underset{\text{cristalizare}}{\overset{\text{dizolvare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{moleculă solvatată interacțiuni dipol - dipol}}{+MA-} \longrightarrow \underset{\text{ioni solvatați prin interacțiuni ion - dipol}}{MS_i^+ + AS_j^-} \qquad (2.2)$$

O parte din moleculele solvatate interacționează , în continuare, cu solventul polar disociind în ioni solvatați (hidratați).

Dizolvarea substanțelor organice este foarte variată datorită complexității structurii și a compoziției moleculelor. Moleculele substanțelor organice sunt formate, în general, dintr-o parte hidrofobă (scheletul organic hidrocarbonat) și o parte hidrofilă (funcțiuni organice polare). Ca urmare substanțele organice se găsesc sub formă de molecule asociate atât prin forțe van der Waals (între părțile hidrofobe) cât și prin legături de hidrogen sau alte forțe electrostatice (între părțile hidrofile). Pentru dizolvarea lor, solventul trebuie să fie capabil să desfacă această asociere și să solvateze moleculele eliberate. Cum forțele de solvatare, determinante pentru solubilitate, se stabilesc preferențial între grupe de atomi cu structură asemănătoare din moleculele solutului și solventului, rezultă că solubilitata substanțelor organice este determinată de caracterul predominant hidrofil sau hidrofob al solutului și al solventului (vezi secțiunea 2.3.5.1).

Astfel, substanțele organice nepolare (cu molecule mari și caracter hidrofob) se vor dizolva numai în solvenți nepolari (hexan, heptan, benzen, CCl_4, CS_2) datorită solvatării lor prin forțe van der Waals. În schimb, alcooli inferiori se dizolvă ușor în apă (datorită posibilității formării legăturilor de hidrogen).

Solubilizarea substanțelor în solventul pur este însoțită într-un grad variabil și de procese chimice. Acestea sunt efectul caracterului slab acido - bazic manifestat de solut și solvent (vezi secțiunea 3.7).

Apa este un solvent polar și are, din punct de vedere acido–bazic, caracter amfoter.Așa cum s-a arătat și conform echilibrelor (2.1) și (2.2), apa formează cu particulele solutului, în procesul dizolvării, ioni (molecule) hidratați. Ea însă, într-o măsură dependentă de caracterul acido–bazic al solutului, interacționează cu ionii substanței conform echilibrului (2.3):

$$M^+A^- + H_2O \underset{\text{cristalizare}}{\overset{\text{dizolvare}}{\rightleftharpoons}} MOH + HA \qquad (2.3)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

și soluția rezultată prezintă, în unele cazuri, un caracter slab acid sau bazic. De exemplu, soluțiile apoase de NH_4Cl și CH_3COONa au un caracter slab acid, respectiv slab bazic.

În afară de natura solutului și a solventului, dizolvarea substanțelor depinde de o serie de factori fizici (cum ar fi temperatura sau mărimea cristalelor solutului) și chimici care pot conduce la transformarea solutului inițial într-o specie mai ușor solubilă (pH–ul solventului, procese redox, complexare, etc., vezi secțiunile 6.2.2 și 6.2.3).

2.1.2. Clasificarea substanțelor în funcție de solubilitate

Solubilitatea unei substanțe într-un solvent este definită de cantitatea maximă de substanță care se dizolvă într-un anumit volum de solvent, la o temperatură dată. Ea reprezintă, practic, concentrația soluției saturate și se exprimă, de regulă, în moli de solut dizolvat într-un litru soluție.

În funcție de solubilitate, în solventul pur și la o anumită temperatură, substanțele se clasifică în:

• ***substanțe ușor solubile***, cu o solubilitate mai mare de 10^{-1} mol L^{-1}. Toate sărurile metalelor alcaline și ale amoniacului, precum și azotații tuturor metalelor sunt ușor solubile în apă. Sărurile din această clasă sunt folosite, în majoritatea cazurilor, ca reactivi analitici numai dacă îndeplinesc și celelalte condiții cerute de un reactiv analitic. Aceste săruri sunt, însă, puțin solubile în solvenți organici.

• ***substanțe de solubilitate medie***, cu o solubilitate cuprinsă între 10^{-4}–10^{-1} mol L^{-1}. Dintre aceste substanțe amintim: $CaSO_4$, $PbSO_4$, $SrCrO_4$ și $AgNO_2$.

• ***substanțe greu solubile***, cu o solubilitate mai mică de 10^{-5} mol L^{-1}. Din această clasă amintim: $BaSO_4$, ZnS, $Fe(OH)_3$, $BaCO_3$, complecși interni ai ionilor metalici cu reactivi organici, etc.

Deoarece solubilitatea depinde și de natura solventului, aceeași substanță poate fi greu solubilă într-un solvent, dar ușor solubilă în altul. De exemplu, dimetilglioxima, oxina, acidul rubeanic sunt greu solubile în apă, dar pot fi bine dizolvate în alcool etilic. La fel, se poate spune că o substanță este greu solubilă în apă dar solubilă în soluția apoasă a unui agent chimic. Dizolvarea are loc, în acest caz, în urma unor reacții chimice. Un exemplu îl constituie aducerea în soluție apoasă a substanțelor anorganice greu solubile prin *transformarea lor chimică* în alte specii ușor solubile. Se pot utiliza în acest scop soluții de acizi, de baze, agenți complexanți sau dezagregarea termică (topire, vezi secțiunea 6.2.4). Astfel, ZnS, $BaCO_3$, AgCl și Al_2O_3, greu solubile în apă, se dizolvă ușor în soluții acide, bazice sau prin topire, când rezultă specii solubile, conform reacțiilor:

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S \quad \text{(ii.1)}$$

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O \quad \text{(ii.2)}$$

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ Cl^- \quad \text{(ii.3)}$$

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O \quad \text{(ii.4)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.1.3. ELECTROLIȚI ȘI NEELECTROLIȚI

Disocierea electrolitică este procesul de punere în libertate, de către anumite substanțe, a ionilor într-un mediu ionizant (în soluție sau topitură). Aceasta are loc în timpul dizolvării substanțelor în solvenți polari, ionii rezultați fiind solvatați (hidratați):

$$M^+A^- + (i+j)H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)_i^+ + A(H_2O)_j^- \qquad (2.4)$$

Disocierea electrolitică depinde de natura solutului precum și de caracterul ionizant al solventului. Punerea în evidență a disocierii electrolitice se face cu ajutorul curentului electric, deoarece în soluție, sau în topitură, acesta este transportat de ioni. Conductibilitatea electrică a soluțiilor depinde de concentrația și de formele de existență ale solutului în soluție.

Substanțele care conduc curentul electric în soluție sau în topitură se numesc ***electroliți***. Electroliții se găsesc în soluție sub formă de ioni a căror concentrație depinde de natura lor și a solventului. Cantitativ, prezența ionilor în soluțiile de electroliți este exprimată prin ***gradul de disociere*** (α) al electrolitului sau prin ***constanta de disociere*** (K_d).

Gradul de disociere este definit prin raportul dintre numărul de molecule disociate (N´) și numărul total de molecule dizolvate (N) sau prin raportul dintre concentrația substanței disociate (c´) și concentrația inițială de substanță dizolvată (c):

$$\alpha = \frac{N'}{N} = \frac{c'}{c}, \text{ unde } 0<\alpha\leq 1 \qquad (2.5)$$

sau, exprimat în procente:

$$\alpha\% = \frac{N'}{N}\times 100 = \frac{c'}{c}\times 100, \text{ unde } 0<\alpha\%\leq 100\% \qquad (2.6)$$

Echilibrul de disociere (2.4) este caracterizat de constanta de disociere, K_d:

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} \qquad (2.7)$$

Cu cât constanta de disociere a unei substanțe este mai mare cu atât ea este mai disociată.

Între gradul de disociere și constanta de disociere există o relație simplă:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (2.8)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cum $c = \frac{1}{V}$, relația devine:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\frac{1}{V} \qquad (2.8')$$

numită ***legea diluției lui Ostwald***.

În funcție de gradul de disociere și de constanta de disociere, electroliții se clasifică în:

- ***electroliți tari***, pentru care $\alpha > 0{,}3$ sau $K_d > 1$. Din această categorie fac parte acizii tari ($HClO_4$, HCl, H_2SO_4, HNO_3), bazele tari (KOH, NaOH) și sărurile solubile, cu excepția $HgCl_2$ și $Hg(SCN)_2$.
- ***electroliți de tărie medie***, pentru care $0{,}05 < \alpha < 0{,}3$ sau $10^{-3} < K_d < 1$.Din această categorie fac parte acizii, bazele și complecșii de tărie medie, cu solubilități sau stabilități medii (H_3PO_4, H_3AsO_4, $FeSCN^{2+}$).
- ***electroliți slabi***, pentru care $\alpha < 0{,}05$ sau $K_d < 10^{-3}$. De exemplu acizii slabi (CH_3COOH, H_2S), bazele slabe (NH_3, amine), ionii complecși ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[FeF_6]^{3-}$) și majoritatea solvenților (H_2O, alcooli, etc.).

Substanțele care nu conduc curentul electric în soluție sau în topitură se numesc ***neelectroliți***. Ele se găsesc în soluție sub formă de molecule mai mult sau mai puțin solvatate, în funcție de natura și caracterul hidrofil sau hidrofob al lor și al solventului utilizat la dizolvare.

2.1.4. Concentrația soluțiilor

Soluțiile, în funcție de conținutul de substanță dizolvată, pot fi: soluții saturate, nesaturate, concentrate sau diluate. Soluțiile saturate sunt acele soluții în care s-a dizolvat cantitatea maximă de solut, la o anumită temperatură și care sunt în contact cu substanța nedizolvată. Concentrația lor este egală cu solubilitatea solutului în solventul respectiv, pentru temperatura dată.

În chimia analitică concentrația soluțiilor se exprimă în procente, normalitate sau molaritate.

- ***Soluțiile procentuale (p %)*** sunt soluțiile care conțin ***p*** grame de solut în ***100 g*** soluție. Dacă se cunoaște masa de substanță dizolvată (m_d) și masa de solvent (m_s), concentrația procentuală se calculează cu ajutorul formulei:

$$p\% = \frac{m_d}{m_d + m_s} \times 100 \qquad (2.9)$$

Soluțiile *procentuale* sunt caracterizate atât prin concentrația cât și prin densitatea soluției.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• ***Soluțiile molare și normale*** sunt soluțiile ce conțin un anumit număr de moli, respectiv echivalenți–gram, de solut într-un litru de soluție. Molaritatea, respectiv normalitatea, unei soluții se calculează cu ajutorul relațiilor (2.10) și (2.11):

$$m = \frac{G}{E} \quad \text{sau} \quad n = \frac{G}{E} \tag{2.10}$$

$$m = \frac{m_d}{M \times V} \quad \text{sau} \quad n = \frac{m_d}{E \times V} \tag{2.11}$$

unde: m este molaritatea și n normalitatea soluției;

M,E reprezintă masa moleculară, respectiv echivalentul–gram al solutului;

m_d este masa de substanță (g) dizolvată în volumul de soluție V (în litri);

G reprezintă masa de substanță (g) dizolvată într-un litru de soluție.

• ***Concentrația formulară sau formularitatea*** reprezintă numărul de mase formulare de substanță dizolvată într-un litru de soluție. S-a introdus noțiunea de *formular* pentru a evita existența unor inadvertențe la utilizarea concentrației molare, în special pentru electroliții tari, care, în solutie, sunt disociați în ioni. De exemplu, se spune că la dizolvarea unui mol de NaCl într-un litru de soluție se obține o soluție de concentrație 1 molar. În realitate, clorura de sodiu există în soluție ca ioni de Na^+ și Cl^- hidratați și nu de molecule. Din acest motiv se consideră că este mai corect să se folosească termenul de *concentrație formulară* în locul celei molare.

2.1.5 Activitatea soluțiilor sau concentrația activă

Soluțiile concentrate de electroliți tari (conțin un număr mare de ioni în unitatea de volum) prezintă o serie de abateri de la legile soluțiilor foarte diluate (ideale), iar vitezele de reacție dintre electroliți nu sunt direct proporționale cu concentrația lor. Toate aceste anomalii se datorează, în special interacțiilor puternice de natură electrostatică între ionii rezultați din disocierea tuturor substanțelor dizolvate în solventul respectiv. În aceste soluții distanța dintre ioni este mică și ei se influențează reciproc mult mai puternic decât în cele foarte diluate. Din cauza atracției electrostatice fiecare ion se înconjoară cu ioni de semn contrar formând așa-numitele ***agregate ionice*** (*nori ionici*). Să luăm exemplul unui electrolit tare MA. În soluție apoasă concentrată, ionii M^+ și A^- vor forma, prin înconjurarea lor de către ionii de semn contrar, agregate ionice de tipul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Agregatele ionice au masă și volum mai mare decât ionii simpli hidratați. Ele se deplasează mai lent în soluție decât ionii liberi și vitezele reacțiilor în care sunt implicați vor fi, de asemenea, mai mici. Comportamentul electroliților din aceste soluții indică o concentrație mai mică decât cea reală. Astfel, concentrația Cl^- și H^+ într-o soluție de HCl 0,1 M este de 0,1 ioni–g L^{-1}. Însă ionii de Cl^- și H^+ participă la reacții chimice ca și cum concentrația lor ar fi de fapt 0,08 ioni–g L^{-1}. Concentrația cu care ionii participă efectiv la reacții chimice se numește ***activitate*** sau ***concentrație activă***. Ea se exprimă în ioni–g L^{-1}, iar ecuația (2.12) exprimă relația existentă între activitate și concentrația reală:

$$a = f \times c \qquad (2.12)$$

unde: a reprezintă activitatea soluției (mol L^{-1});

c este concentrația analitică (mol L^{-1});

f este *factorul de activitate*.

Factorul de activitate este o mărime subunitară ($0 < f \leq 1$) și reprezintă starea termodinamică a substanței dizolvate în soluție sau, mai simplu spus, abaterea comportării soluției reale de la idealitate (legile soluțiilor ideale). Valoarea lui depinde de tăria ionică a soluției, μ:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i Z_i^2 \qquad (2.13)$$

unde c_i și Z_i reprezintă concentrația și sarcina unui ion i.

Tăria ionică reprezintă suma tuturor interacțiilor de natură electrostatică a tuturor ionilor din soluție. Ea este legată de factorul de activitate prin relațiile ***Debye–Hückel*** pentru electroliții binari:

$$-\lg f_i = 0{,}505 Z_i^2 \sqrt{\mu} \; ; \quad \mu < 0{,}005 \qquad (2.14)$$

$$-\lg f_i = 0{,}505 \, Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} ; \quad 0{,}005 < \mu < 0{,}02 \qquad (2.15)$$

$$-\lg f_i = 0{,}505 \, Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+B\sqrt{\mu}} ; \quad 0{,}02 < \mu < 0{,}25 \qquad (2.16)$$

unde: f_i, c_i și Z_i reprezintă factorul de activitate, concentrația și sarcina unui ion i;

d reprezintă distanța dintre ionii din soluție (Å);

$B = \frac{50{,}3}{(\varepsilon T)^{1/2}} = 0{,}33$, în care ε–constanta dielectrică și T–temperatura (K).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din relația (2.14), care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$f_i = 10^{-0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu}} \qquad (2.14')$$

se observă că în cazul soluțiilor concentrate, unde tăria ionică este mare factorul de activitate va fi mic. În soluțiile diluate când tăria ionică tinde spre zero ($\mu \rightarrow 0$), factorul de activitate tinde către unitate și deci, activitatea va fi egală cu concentrația reală a soluției. Această situație se referă la soluțiile de electroliți slabi precum și la soluțiile foarte diluate de electroliți tari.

Factorul de activitate al unui singur ion nu se poate determina experimental deoarece, în soluția de electrolit, există și ionul de semn contrar. Din acest motiv în calcule se folosesc coeficienții medii de activitate:

$$-\lg f_{(\pm)} = 0,505 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{\mu} \qquad (2.17)$$

$$-\lg f_{(\pm)} = \frac{0,505 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (2.18)$$

unde $Z_{(+)}$ și $Z_{(-)}$ sunt sarcinile cationului și anionului.

În soluțiile ce au aceeași tărie ionică, μ, ionii substanțelor au factori de activitate diferiți, în funcție de sarcina lor. Acest fapt rezultă și din ecuația (2.19):

$$-\lg f_{M^{Z+}} = 0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu} = \text{const}\, Z_i^2 \sqrt{\mu} \qquad (2.19)$$

În tabelul 2.1 sunt date valorile factorilor de activitate pentru ioni aflați în diferite stări de oxidare în funcție de tăria ionică a soluțiilor. Se observă că factorii de activitate variază invers proporțional cu starea de oxidare, la o tărie ionică constantă.

Tabelul 2.1. Valorile factorilor de activitate ale cationilor în funcție de tăria ionică a soluțiilor.

Tăria ionică a soluției (μ)	Ion monovalent M^+	Ion divalent M^{2+}	Ion trivalent M^{3+}	Ion tetravalent M^{4+}
0	1,000	1,000	1,000	1,000
10^{-3}	0,950	0,860	0,710	0,540
10^{-2}	0,880	0,640	0,370	0,170
10^{-1}	0,740	0,310	0,060	0,008

Tăria ionică influențează mult desfășurarea reacțiilor analitice care decurg între electroliții tari la concentrații relativ ridicate. Pentru diminuarea acestor efecte se re-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

comandă ca determinările să se facă la tărie ionică constantă. Aceasta se realizează prin adăugarea în mediul de reacție a unei cantități mari (de 10–100 ori mai mare decât concentrația reactanților) de electrolit ***indiferent*** (el nu interferă în reacția analitică studiată).

Exemplu de calcul: O soluție ce conține un amestec de $Al_2(SO_4)_3$ și KNO_3 de concentrație 10^{-3} M, are tăria ionică:

$$\mu = \mu_{Al_2(SO_4)_3} + \mu_{KNO_3}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left[\left(c_{Al^{3+}} \times 3^2 + c_{SO_4^{2-}} \times 2^2\right) + \left(c_{K^+} \times 1^2 + c_{NO_3^-} \times 1^2\right)\right]$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left(2\times10^{-3} \times 3^2 + 3\times10^{-3} \times 2^2 + 10^{-3} \times 1^2 + 10^{-3} \times 1^2\right) = 3{,}2\times10^{-2}$$

iar factorii de activitate ai ionilor din soluție vor fi:

$-\lg f_{Al^{3+}} = 0{,}505 \times 3^2\sqrt{\mu} = 0{,}491;$ $\quad f_{Al^{3+}} = 0{,}318;$ $\quad a_{Al^{3+}} = f_{Al^{3+}}\, c_{Al^{3+}}$

$-\lg f_{SO_4^{2-}} = 0{,}505 \times 2^2\sqrt{\mu} = 0{,}218;$ $\quad f_{SO_4^{2-}} = 0{,}620;$ $\quad a_{SO_4^{2-}} = f_{SO_4^{2-}}\, c_{SO_4^{2-}}$

$-\lg f_{K^+} = 0{,}505 \times 1^2\sqrt{\mu} = 0{,}055;$ $\quad f_{K^+} = 0{,}902;$ $\quad a_{K^+} = f_{K^+}\, c_{K^+}$

$-\lg f_{NO_3^-} = 0{,}505 \times 1^2\sqrt{\mu} = 0{,}055;$ $\quad f_{NO_3^-} = 0{,}902;$ $\quad a_{NO_3^-} = f_{NO_3^-}\, c_{NO_3^-}$

2.2 Echilibre Chimice

2.2.1. Constante de echilibru

Între reactanții și produșii unei reacții chimice se stabilește un echilibru dinamic și, în general reversibil, de tipul:

$$m\,A + n\,B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} p\,C + r\,D \qquad (2.20)$$

Mărimea ce caracterizează starea de echilibru poartă numele de ***constantă de echilibru***. Expresia matematică a constantei de echilibru se determină termodinamic sau cinetic. Cinetic, constanta de echilibru se determină din vitezele celor două reacții opuse (v_1 și v_2) ale căror valori depind de concentrațiile (activitățile) substanțelor ce reacționează:

$$v_1 = k_1 [A]^m [B]^n \qquad (2.21)$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^r \qquad (2.22)$$

La timpul t = 0, viteza reacției dintre componenții A și B (v_1), este maximă, iar cea a reacției inverse, dintre componenții C și D (v_2), este zero. În continuare cele două viteze variază până când ele devin egale, atingând valoarea de echilibru v_e la timpul t_e. În figura 2.1 se prezintă variația vitezelor de reacție în funcție de timp.

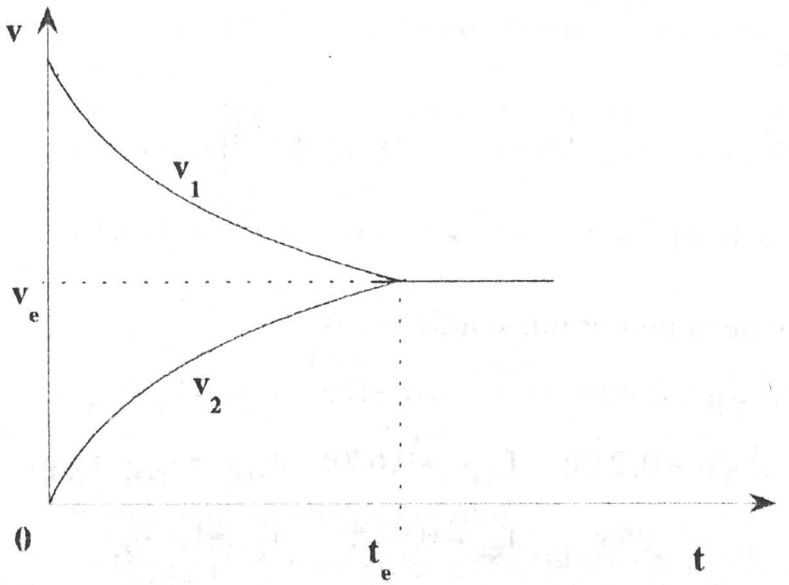


Fig. 2.1. Variația vitezelor de reacție în funcție de timp.

Din egalarea ecuațiilor (2.21) și (2.22) se determină constanta de echilibru, K_c, în funcție de concentrațiile de echilibru ale reactanților și produșilor:

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^r \qquad (2.23)$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^m [B]^n} \qquad (2.24)$$

Expresia constantei de echilibru mai poartă numele de ***legea acțiunii maselor*** sau ***legea lui Guldberg și Waage***. Aceasta este importantă nu numai pentru caracterizarea stării de echilibru a unei reacții chimice ci și pentru înțelegerea fenomenului de *deplasare a echilibrului chimic* ca efect al modificării unor parametrii chimico–fizici ai sistemului (*principiul lui Le Chatelier*). Echilibrul chimic este dependent, în general, de temperatură, presiune și de concentrația speciilor participante. Echilibrele care au loc în soluții lichide (fază lichidă omogenă) nu sunt sensibil influențate de presiune. Dacă se menține temperatura constantă, echilibrul devine dependent numai de concentrație. În

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cazul reacțiilor ce decurg în soluții concentrate și, în special, între electroliții tari, expresia constantei de echilibru trebuie scrisă ca funcție de activitățile substanțelor ce reacționează. Ea poartă denumirea de ***constantă termodinamică de echilibru*** (K_T) și depinde numai de temperatură, prin intermediul factorilor de activitate (vezi relația 2.16):

$$K_T = \frac{a_C^p \, a_D^r}{a_A^m \, a_B^n} = \frac{f_C^p \, f_D^r}{f_A^m \, f_B^n} \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^m [B]^n} \qquad (2.25)$$

Se observă că între constantele de echilibru descrise de expresiile (2.24) și (2.25), la o temperatură dată, există relația:

$$K_T = \frac{f_C^p \, f_D^r}{f_A^m \, f_B^n} K_c \qquad (2.26)$$

În cazul în care reacțiile au loc în soluții diluate, tăria ionică a soluției tinde către zero, iar factorii de activitate către unitate și deci K_T va fi egală cu K_c.
Pentru ca un echilibru să fie deplasat spre dreapta (favorizarea reacției directe și a formării produșilor C și D), valoare constantei de echilibru trebuie să fie mare. Teoretic, se poate considera că o transformare cantitativă are loc atunci când reactanții (care inițial se găsesc în cantități stoechiometrice) se transformă în proporție de 99 % în conjugații lor.

2.2.2. Reacții chimice totale

Reacțiile ireversibile sunt reacțiile care decurg practic într-un singur sens. Este posibil ca și ele să fie reacții de echilibru, dar acesta este deplasat atât de mult în sensul produșilor de reacție, încât concentrația reactanților la momentul t_e se află sub limita de detecție a mijloacele analitice actuale. Pentru chimia analitică prezintă o importanță deosebită reacțiile ale căror echilibre sunt mult deplasate în sensul obținerii unor compuși cu proprietăți fizico–chimice caracteristice și ușor perceptibile.

Reacțiile chimice ale căror echilibre sunt deplasate într-un anumit sens mai mult de 98 – 99 % sau au constante de echilibru mai mari de 10^4 sunt considerate ***reacții totale***.

Practic, reacțiile totale sunt reacții de echilibru în care unul din produși este *eliminat* din sistem sub formă de gaz, precipitat sau compus nedisociat. Astfel, reacțiile:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (ii.5)$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2HCl \qquad (ii.6)$$

$$AgCl + 2KCN \rightleftharpoons K[Ag(CN)_2] + KCl \qquad (ii.7)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O \qquad (ii.8)$$

sunt considerate totale deoarece CO_2 este gazos la temperatura camerei, $BaSO_4$ este insolubil, iar produșii $[Ag(CN)_2]^-$ și H_2O sunt electroliți slabi, nedisociați.

2.2.3. REACȚII CHIMICE PARȚIALE

Reacțiile chimice ce au constante de echilibru mai mici de 10^4 se consideră ***reacții parțiale***. Utilizarea lor în chimia analitică este condiționată de ușurința cu care echilibrul lor chimic poate fi deplasat în sensul dorit prin modificarea unor parametrii de reacție (temperatură, concentrația rectivilor, pH–ul și constanta dielectrică a mediului de reacție). De exemplu la determinarea ionului de Pb^{2+} și de Co^{2+} cu H_2SO_4 și respectiv KSCN, reacțiile devin *cantitative* (sinonim cu totale) în prezența unui exces de reactiv și prin adăugarea de alcool sau acetonă:

$$Pb^{2+} + H_2SO_{4(exces)} \xrightleftharpoons{alcool} PbSO_4\downarrow + 2H^+ \qquad (ii.9)$$

$$Co^{2+} + 4KSCN_{(exces)} \xrightleftharpoons{acetonă} K_2[Co(SCN)_4] + 2K^+ \qquad (ii.10)$$

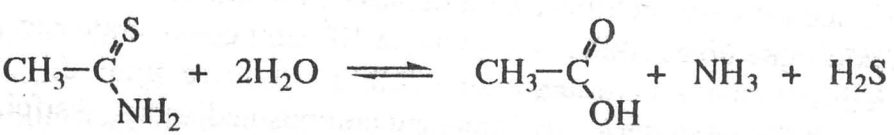
O altă cale de deplasare a echilibrelor chimice este aceea de participare a produșilor reacțiilor parțiale la reacții secundare totale. Astfel, echilibrul:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO4\downarrow + 2KCl + 2HCl \qquad (ii.11)$$

se poate deplasa cantitativ spre dreapta atât prin adăugarea de exces de dicromat de potasiu, cât și prin conversia acidului clorhidric într-un acid mai slab, de exemplu acid acetic:

$$HCl + CH_3COONa \rightleftharpoons NaCl + CH_3COOH \qquad (ii.12)$$

În cazul reacției parțiale de obținere a H_2S din tioacetamidă:



$$CH_3-C(=S)-NH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-OH + NH_3 + H_2S \qquad (ii.13)$$

echilibrul se poate deplasa spre dreapta dacă NH_3 sau H_2S participă la reacții secundare (de exemplu, cu ionii de Zn^{2+}și de Al^{3+}, când se obțin ZnS și $Al(OH)_3$, precipitate greu solubile).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste tehnici de deplasare a echilibrelor într-un anumit sens sunt utilizate mult în chimia analitică pentru mărirea selectivității și sensibilității reacțiilor analitice (vezi secțiunile 2.5.2 și 2.6.2).

2.2.4. Clasificarea echilibrelor chimice

Echilibrele chimice pot avea loc în fază omogenă (într-o singură fază: solidă, lichidă sau gazoasă) sau în fază eterogenă (la interfața a cel puțin două faze distincte: solid–lichid, solid–gaz, lichid–gaz sau lichid–lichid, atunci când cele două lichide au naturi diferite și nu sunt miscibile).

În funcție de tipul reacțiilor pe care le caracterizează, echilibrele chimice se clasifică în:

- echilibre cu schimb de protoni (***acido–bazice***);
- echilibre cu schimb de electroni (***redox***);
- echilibre cu schimb de ioni sau molecule (***complexare***);
- echilibre de ***dizolvare–precipitare***;
- echilibre de ***repartiție*** sau ***distribuție***.

Studiul analitic al fiecărui echilibru, individual sau în prezența celorlalte, are ca scop esențial îmbunătățirea caracteristicilor reactivilor și reacțiilor analitice, în special a ***selectivității*** și ***sensibilității*** metodelor de analiză chimică.

2.3. Reactivi Analitici

2.3.1. Definirea reactivilor analitici

Substanțele anorganice și organice cunoscute care formează cu componenții necunoscuți, din proba de analizat, compuși stabili, cu proprietăți fizico–chimice caracteristice și ușor de sesizat (măsurat), poartă numele de ***reactivi analitici***. De exemplu, dacă la adăugarea de KSCN unei soluții oarecare aceasta se colorează în roșu, se poate presupune că soluția conține ioni de fier, Fe^{3+}, iar KSCN este un ***reactiv analitic***. Reacția ce are loc este:

$$Fe^{3+} + 3KSCN = 3K^{+} + \underset{\text{compus solubil roșu}}{Fe(SCN)_3} \qquad \text{(ii.14)}$$

Compușii anorganici și organici utilizați în scopul realizării condițiilor optime de desfășurare a reacțiilor chimice (separarea unor substanțe, complexarea sau mascarea unor ioni, dizolvarea selectivă, menținerea pH-ului la o valoare dată) pot fi considerați, de asemenea, ca fiind reactivi analitici, deși aceștia nu participă direct la reacția de determinare a analitului. În multe cazuri însă, același reactiv este utilizat atât la determinarea analitică cât și pentru realizarea mediului optim de reacție. Astfel,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

amoniacul poate fi folosit pentru identificarea ionului de Cu^{2+}, sub forma de tetraamina de cupru, de culoare albastră. În același timp NH_3 ajută la separarea ionilor de Fe^{3+}, Al^{3+}, care precipită sub formă de hidroxizi greu solubili, de ionii Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} cu care formează amine solubile de tipul $[M(NH_3)_4]^{2+}$.
Un alt exemplu îl constituie acidul oxalic folosit atât la determinarea ionului Ca^{2+} (sub formă de oxalat greu solubil), cât și ca agent de mascare (complexare) a ionului Fe^{3+}.

Din aceste motive, se consideră, în general, ca fiind reactivi analitici toate substanțele anorganice și organice folosite în chimia analitică.

2.3.2. REACTIVI ANORGANICI

Substanțele anorganice, acizii, bazele și sărurile simple sau complexe (în special cele ale metalelor alcaline și de amoniu), ușor solubile în apă și care sunt folosite în scopuri analitice sunt considerate ***reactivi anorganici***.

Reactivii anorganici se găsesc, în soluții apoase, în cele mai multe cazuri sub formă de ioni hidratați. Reacțiile analitice dintre aceștia și substanțele de determinat decurg cu viteză mai mare decât cele cu reactivi organici. Produșii de reacție sunt săruri simple sau complexe, solubile sau greu solubile, colorate sau incolore.
De exemplu, la determinarea ionilor de Ba^{2+}, I^-, Co^{2+}, Fe^{3+} și Cu^{2+} se folosesc ca reactivi anorganici H_2SO_4, $AgNO_3$, $K_2[Hg(SCN)_4]$, NaOH și respectiv NH_3. Reacțiile ce au loc și produșii acestora sunt:

$$Ba^{2+} + H_2SO_4 = 2H^+ + \underset{\text{precipitat alb}}{BaSO_4} \qquad \text{(ii.15)}$$

$$I^- + AgNO_3 = NO_3^- + \underset{\text{precipitat gălbui}}{AgI} \qquad \text{(ii.16)}$$

$$Co^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] = 2K^+ + \underset{\text{precipitat albastru}}{Co[Hg(SCN)_4]} \qquad \text{(ii.17)}$$

$$Fe^{3+} + 3NaOH = 3Na^+ + \underset{\text{precipitat roșu–brun}}{Fe(OH)_3} \qquad \text{(ii.18)}$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = \underset{\text{complex cationic solubil, albastru}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \qquad \text{(ii.19)}$$

2.3.3. REACTIVI ORGANICI

Reactivii organici sunt substanțe organice ce conțin grefate pe molecula lor una sau mai multe grupări funcționale capabile să reacționeze cu ionii metalici. Grupările funcționale pot avea caracter acid (–COOH, $–SO_3H$, $–AsO_3H_2$, –SH, –OH etc.) și/sau caracter bazic (donoare de electroni cum sunt: $–NH_2$, >NH, >C=O, –:N=N:–, =:N– în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

heterocicluri). Aceste grupe sunt legate de un radical hidrocarbonat, în general aromat. Grupările funcționale singulare sau asociate (aflate în poziții apropiate) care reacționează cu ionii metalici se numesc ***grupări analitice reactive***.

Unele grupări cu caracter acid pot apare ca urmare a rearanjării *tautomere* a moleculei reactivului organic, ce au loc în urma dizolvării. *Tautomeria* este o formă de izomerie și anume tranziția intramoleculară a unui proton (H^+) între doi homoatomi (de exemplu C→C) sau heteroatomi (de exemplu N→S) cu deplasarea concomitentă a unei duble legături. Cele două forme tautomere se găsesc în echilibru dinamic, de regulă numai una dintre acestea reacționând mai ușor, sau specific, cu ionii de analizat.

Exemplele următoare arată câteva moduri de apariție a grupărilor funcționale acide datorită tautomeriei:

– transferul unui proton de la un atom de carbon la unul de oxigen cu obținerea unui echilibru *ceto–enolic*:

β–dicetone β–ceto–alcooli (ii.20)

forma cetonică acid picrolonic forma alcoolică (ii.21)

– transferul unui proton de la atomul de azot la cel de sulf cu apariția unei grupări *tiolice (–SH)*:

forma tiocetonică forma tiolică (ii.22)

ditizona

forma amino–tiocetonică forma imino–tiolică (ii.23)

acid rubeanic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(ii.24)

forma diamino–tiocetonică — forma amino, imino–tiolică

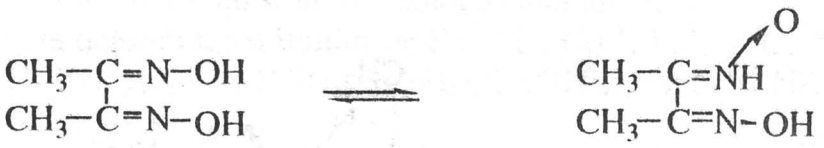
tiouree

– transferul unui proton între doi atomi de oxigen cu apariția echilibrului *alcool–cetonă*:

(ii.25)

α–nitrozo–β–naftol — α–oxim–β–naftalenona

– transferul unui proton de la un atom de oxigen la unul de azot:



(ii.26)

dimetilglioxima (DMG) — oxid de 2–oxim–butan–3–imina

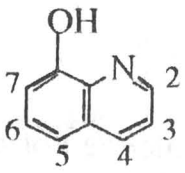
Grupările acide, mai mult sau mai puțin disociate, participă la reacții prin substituirea H^+ cu un ion metalic. Datorită dubletelor electronice libere pe care le posedă, grupările bazice formează legături covalent coordinative cu ionul analizat.

Reactivii organici mai pot avea grefate pe scheletul hidrocarbonat și alte funcțiuni (organice sau anorganice) care nu au caracter analitic reactiv, dar prin efecte inductive atrăgătoare ($-NO_2$, $-X$, $-SO_3H$) sau respingătoare de electroni ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$) pot crește activitatea grupărilor analitice reactive. Aceste grupări se numesc ***grupări analitice activante***. Ele au, în general, un efect pozitiv asupra stabilității complecșilor rezultați din reacțiile analitice. În cazul în care aceste grupări sunt voluminoase și se găsesc în poziții adiacente grupărilor reactive, grupările analitice activante contribuie la mărirea selectivității și sensibilității reactivilor prin efectul de condiționare sterică (vezi secțiunea 2.6.2).

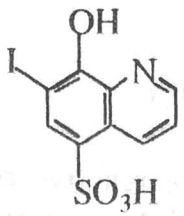
Grupările activante, prin caracterul lor hidrofil sau hidrofob, influențează și solubilitatea reactivilor și a produșilor de reacție.

Toate cele expuse se pot exemplifica pe reactivul analitic studiat și aplicat cel mai mult în chimia analitică, 8–hidroxichinolina (oxina) și pe derivații ei, acidul 7–iodo–8–hidroxichinolin–5–sulfonic (ferona) și 2–R–8–hidroxichinolina (unde R poate fi $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$, etc.).

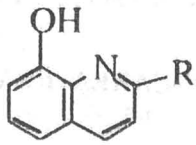
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



oxina
(8–hidroxi chinolina)

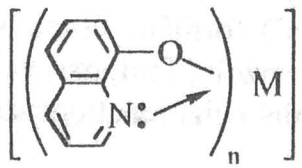


ferona
(acidul 7–iodo–8–hidroxichinolin–5–sulfonic)



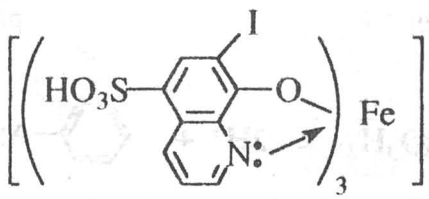
2–R–oxina
(2–R–8–hidroxi chinolina)

Gruparea analitică reactivă, formată din funcțiunea acidă (–OH) și din atomul de N chinolinic (caracter bazic), reacționează cu ionii metalici, M^{n+}, formând complecși interni de tipul:



neutrii, de culoare slab galbenă, greu solubili în apă dar solubili în solvenți organici.

Substituția hidrogenului din pozițiile 5 și 7 cu grupări activante atrăgătoare de electroni (–SO_3H și –I), micșorând densitatea electronică pe atomul de oxigen, va produce o labilizare a legăturii O–H și deci crește caracterul acid al grupării fenolice. Funcțiunea sulfonică poate, de asemenea, influența pozitiv caracterul hidrofil al reactivului. Astfel, în cazul reacției feronei cu Fe^{3+} atât reactivul cât și produsul de reacție sunt solubile:



complex intern solubil, verde

Substituentul –R, situat în imediata vecinătate a azotului, fiind un rest hidrocarbonat are caracter respingător de electroni. Prin aceasta el mărește densitatea electronică pe atomul de N chinolinic, crescând astfel bazicitatea acestuia și disponibilitatea de a forma legături covalent coordinative cu ionii metalici. Prezența unui rest alchil sau aril va crește totodată și hidrofobicitatea reactivului, astfel încât atât acesta cât și produșii săi de reacție vor deveni mai puțin solubili în apă decât oxina și complecșii ei cu cationi metalici.

Există și cazuri în care, deși gruparea activantă influențează pozitiv activitatea reactivilor, stabilitatea complecșilor formați este redusă datorită impedimentelor sterice induse de aceasta (vezi și secțiunea 2.6.2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

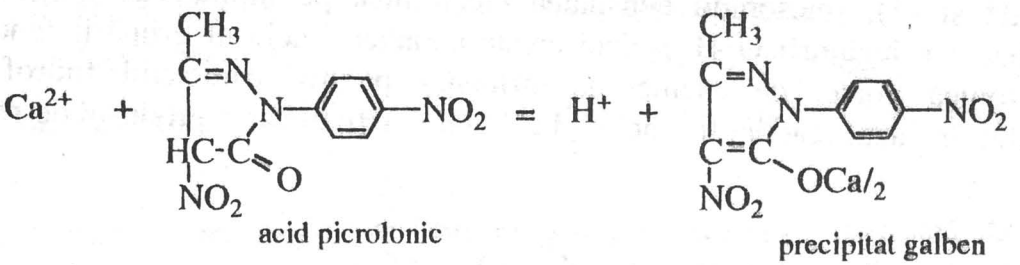
2.3.4. CLASIFICAREA REACTIVILOR ORGANICI

În funcție de natura grupărilor analitice reactive reactivii organici se pot clasifica în: reactivi cu grupări acide, bazice sau mixte, coloranți organici bazici, reactivi cu caracter redox și reactivi de sinteză.

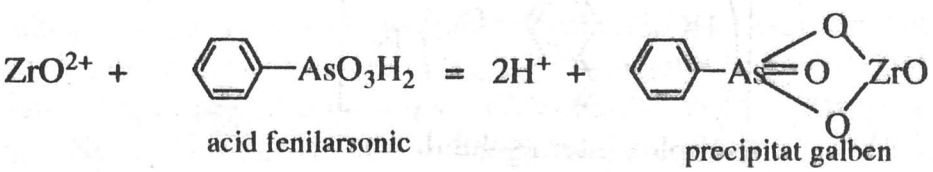
2.3.4.1. Reactivi organici ce conțin numai grupări reactive acide

Ei pot fi reprezentați generic R–AH, unde –AH reprezintă o grupare acidă cum ar fi: –COOH, $-SO_3H$, $-AsO_3H_2$, –OH, –SH. Acești reactivi, în formă acidă sau de sare (cu ioni ai metalelor alcaline) hidrosolubilă, reacționează cu ionii metalelor grele prin substituirea H^+ (sau, de exemplu, Na^+) formând compuși greu solubili în apă. Astfel de exemple sunt acizii oxalic, tartric, benzoic, fenilarsonic, picrolonic, tartrazina, flavazina L sau dipicril amina. Reactivii organici acizi reacționează conform reacțiilor:

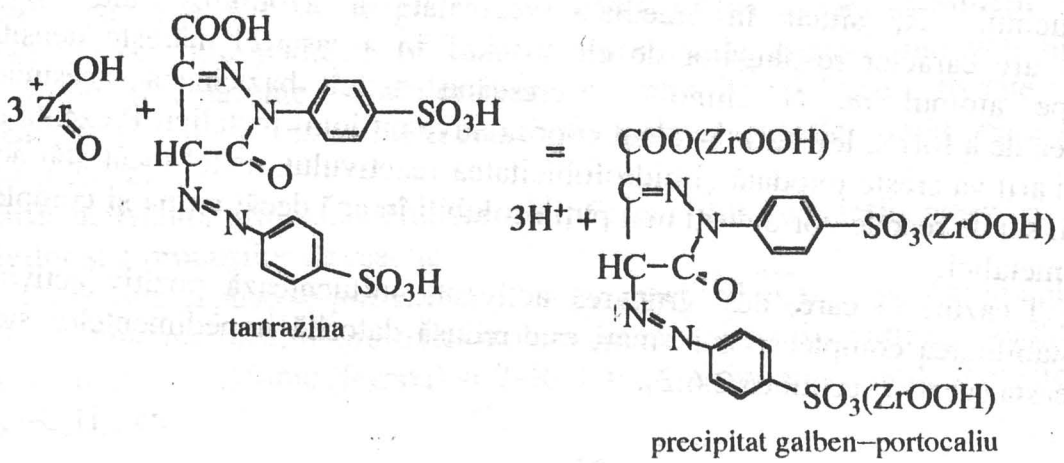
$$Ca^{2+} + \underset{\text{acid oxalic}}{H_2C_2O_4} = H^+ + \underset{\text{precipitat alb}}{CaC_2O_4} \qquad \text{(ii.27)}$$



(ii.28)

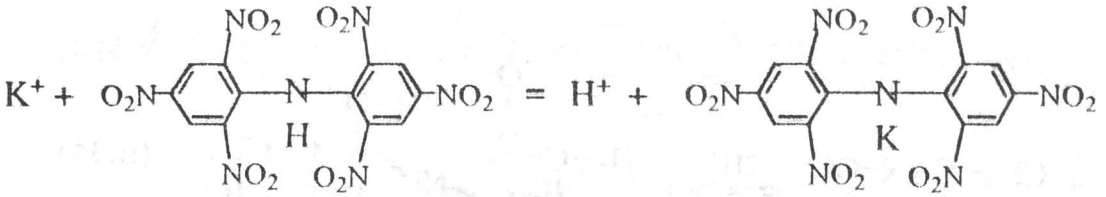


(ii.29)



(ii.30)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



dipicrilamina — precipitat roșu–portocaliu (ii.31)

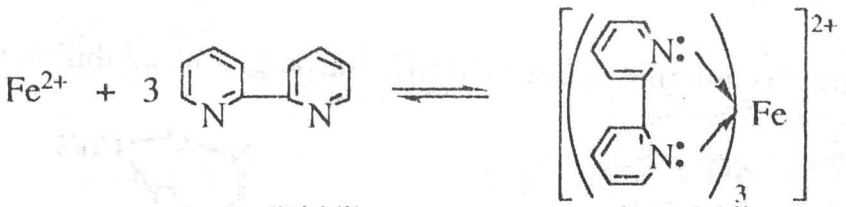
Protonul (H^+) din molecula dipicrilaminei poate fi ușor substituit de ionii K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, și aceasta datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al grupărilor nitro de pe cele două nuclee aromatice.

2.3.4.2. Reactivi organici ce conțin numai grupări reactive bazice

Acești reactivi formează cu ionii metalici combinații complexe chelate, cationice, prin legături covalent coordinative. Combinațiile obținute sunt solubile în apă, majoritatea fiind intens colorate.

Ionii de Cu^{2+} și Fe^2 reacționează cu etilendiamina, α,α'–dipiridilul sau o–fenantrolina formând combinații de tipul:

etilendiamina — complex solubil albastru (ii.32)

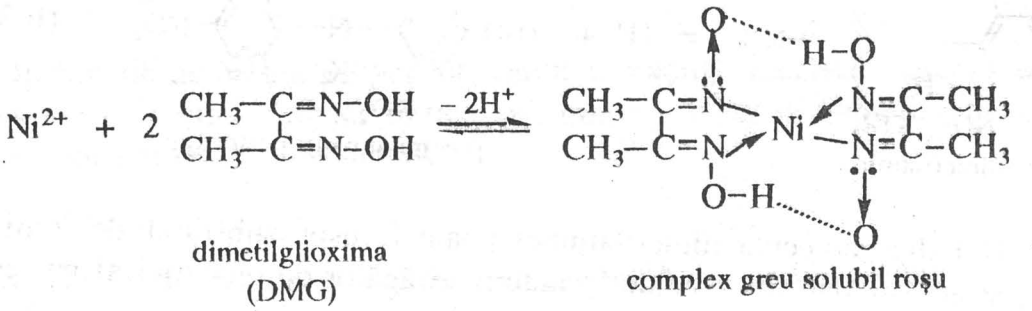


α,α'–dipiridil — complex solubil roșu (ii.33)

2.3.4.3. Reactivi organici ce conțin grupări reactive mixte (acide și bazice)

Reactivii de acest tip formează combinații complexe interne cu cationii analizați prin legături covalent coordinative și ionice. Acestea sunt neutre, intens colorate, greu solubile în apă dar solubile în solvenți organici. Din această clasă fac parte reactivii cei mai frecvent utilizați în chimia analitică cum sunt oxina, α–nitrozo–β–naftolul, acidul rubeanic, ditizona, dimetil-glioxima. Tot aici întâlnim coloranții organici azoici (–N=N–) ce conțin grupări acide (–OH) ca magnezonii, piridil–azo–rezorcina (PAR) și alții. În soluție acești reactivi suferă un proces de tautomerizare (vezi secțiunea 2.3.3), în general numai una dintre formele tautomere prezentând importanță analitică:

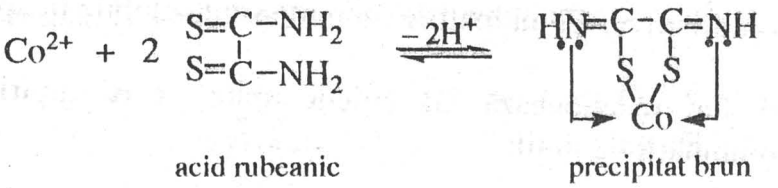
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



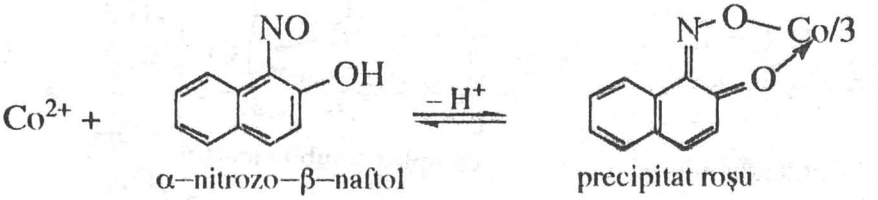
dimetilglioxima (DMG) — complex greu solubil roșu (ii.34)

Stabilitatea mare a complexului $Ni(DMG)_2$ se datorează și legăturior intramoleculare de hidrogen formate.

Alte exemple sunt reacțiile acidului rubeanic și a α–nitrozo–β–naftolului cu ionul de Co^{2+}:

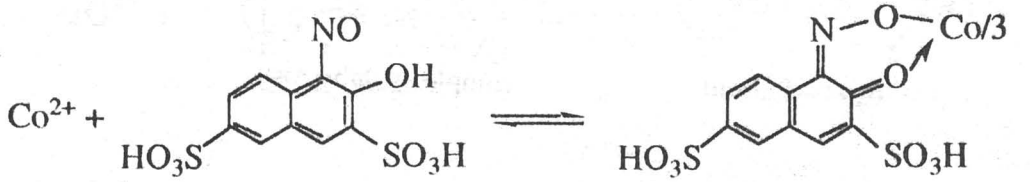


acid rubeanic — precipitat brun (ii.35)



α–nitrozo–β–naftol — precipitat roșu (ii.36)

Compușii ce conțin grupări puternic polare (–SO_3H, sulfonil) sunt solubili în apă:



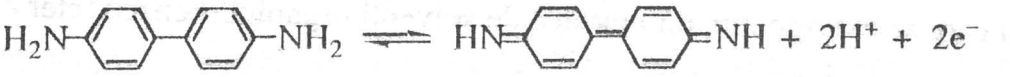
acidul nitrozo R — complex solubil, roșu (ii.37)

2.3.4.4. Reactivi organici cu caracter oxido–reducător

Din această clasă fac parte: acidul oxalic, acidul ascorbic, hidrochinona, benzidina, difenilamina și alte substanțe organice cu caracter oxidant sau reducător. Echilibrele redox ce au loc sunt influențate de pH–ul mediului de reacție:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(ii.38)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



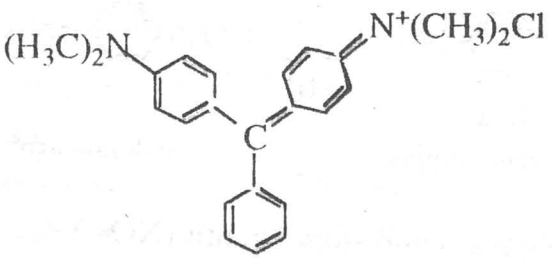
benzidina albastru de benzidină (ii.39)

hidrochinona (ii.40)

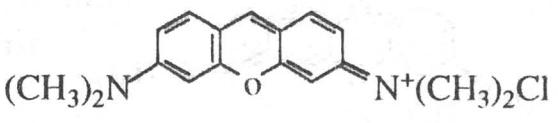
și sunt folosite la determinarea componenților cu caracter redox.

2.3.4.5. Coloranți organici bazici

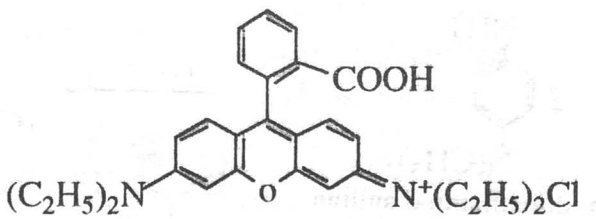
Coloranții organici bazici sunt baze organice colorate, ușor solubile în apă, ce conțin în moleculă atomi de azot, sulf sau oxigen. Ei formează compuși de asociere ionică cu anionii cu volum mare, compuși ce se pot extrage în solvenți organici. Dintre coloranții organici bazici amintim verdele Malachit, pironina G și rodamina B:



verde malachit

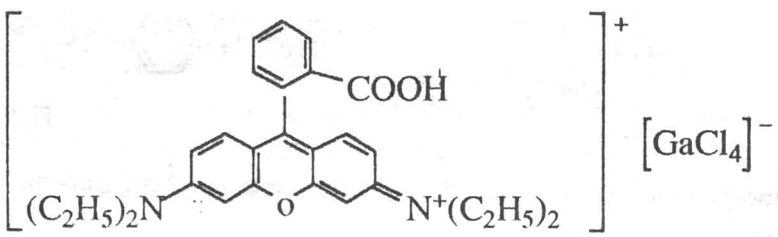


pironina G



rodamina B

Anionii voluminoși ce se pot asocia cu coloranții bazici sunt de tipul $[MX_{n+1}]^-$, unde X este un halogen iar M un cation metalic (Au^{3+}, Sb^{5+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, etc.) sau pot fi anioni obișnuiți (MnO_4^-, ClO_4^-). Un exemplu este complexul de asociere ionică format de rodamina B cu anionul $[GaCl_4]^-$ sau $[SbCl_6]^-$:

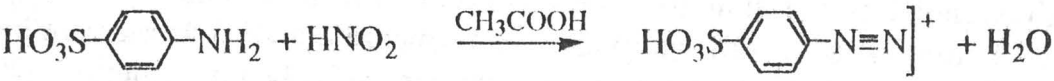


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

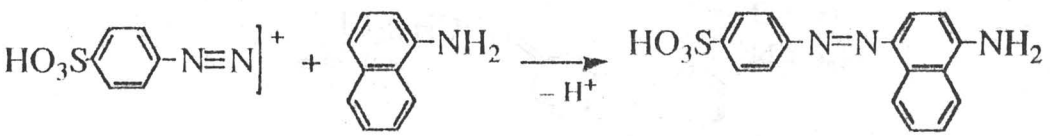
colorat în roșu și care se extrage într-un amestec de solvenți organici (benzen÷eter etilic).

2.3.4.6. Reactivi organici de sinteză

Sunt reactivi organici care reacționează cu substanțele de analizat (NO_2^-, H_2S, NH_3) obținându-se produși de sinteză ce sunt folosiți la determinarea calitativă și cantitativă a analiților respectivi. Astfel, acidul sulfanilic și α–naftilamina formează cu ionul NO_2^- un colorant azoic (roșu); p–dimetilanilina formează cu H_2S albastru de metilen; fenolul în mediu bazic, în prezența NaClO, formează cu NH_3 indofenol; p–dimetil–aminobenzaldehida formează cu ureea un compus de tip bază Schiff:

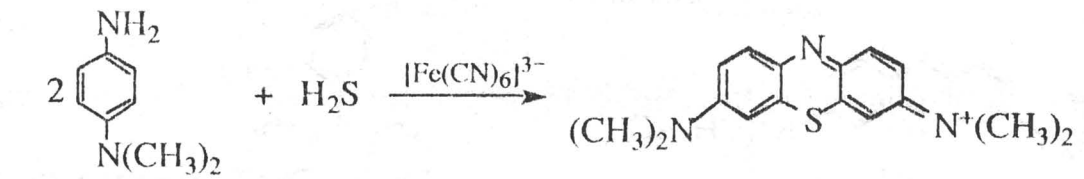


acid sulfanilic — sare de diazoniu (ii.41)

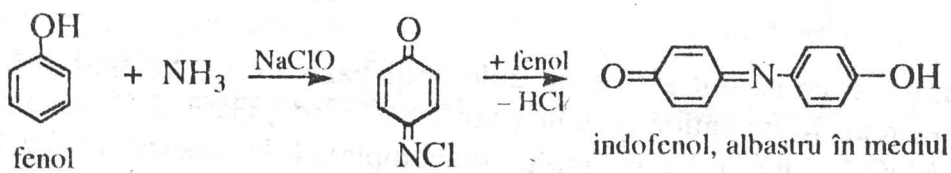


α–naftil amina — colorant azoic, roșu (ii.42)

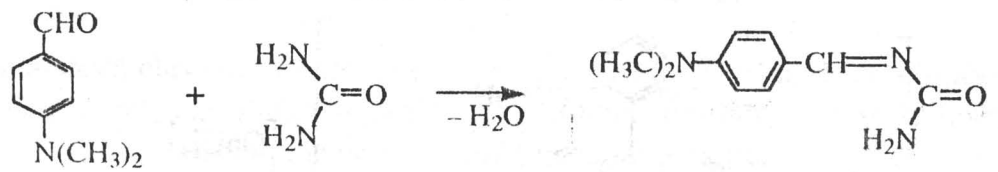
Reacția este sensibilă și selectivă pentru ionul azotit (NO_2^-).



p–dimetilamino anilina — albastru de metilen (ii.43)



fenol — indofenol, albastru în mediul bazic (ii.44)



p–dimetilamino benzaldehida — uree — bază Schiff, galbenă (ii.45)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3.5. CARACTERISTICILE REACTIVILOR ANALITICI

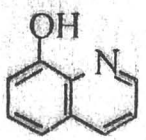
Reactivii analitici se pot caracteriza prin solubilitate, puritate, stabilitate, selectivitate şi sensibilitate.

2.3.5.1. Solubilitatea reactivilor analitici

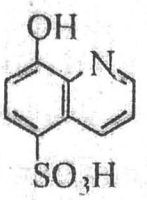
Reactivii analitici se folosesc, în majoritatea cazurilor, sub formă de soluţii. Din această cauză ei trebui să prezinte o solubilitate bună în apă sau în alt solvent, solubilitate ce trebuie menţinută şi în mediul de reacţie.

Toate sărurile metalelor alcaline şi de amoniu sunt solubile în apă şi pot fi utilizate drept reactivi analitici dacă îndeplinesc şi celelalte condiţii.

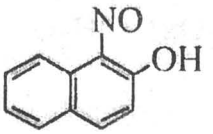
Solubilitatea reactivilor (a substanţelor, în general) depinde de natura lor şi de aceea a solventului (vezi secţiunile 2.1.1 şi 6.2.2). În cazul reactivilor organici mărimea restului hidrocarbonat determină caracterul hidrofob, iar natura şi numărul grupărilor funcţionale condiţionează tăria caracterului hidrofil. În funcţie de caracterul predominant reactivul este mai solubil în apă sau într-un solvent organic. Astfel, solubilitatea oxinei, a α–nitrozo–β–naftolului şi a alizarinei, în apă, este mai mică decât a derivaţilor lor sulfonaţi:



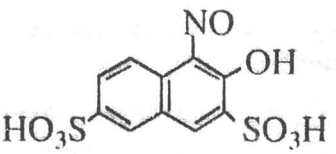
oxina



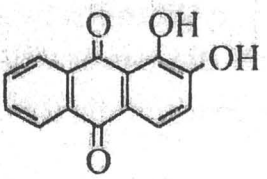
acidul 8-hidroxi-
-chinolin-5-sulfonic



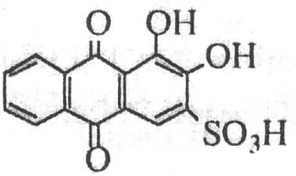
α–nitrozo–β–naftol



acidul 1-nitrozo-
-2-hidroxi-naftalen-
-3,6-disulfonic



alizarina



alizarina S

În schimb, hidrosolubilitatea reactivului 2–R–oxină (R fiind un rest alchil) este mai mică decât a oxinei.

Solubilitatea unei substanţe într-un solvent depinde de capacitatea solventului de a desface legăturile electrostatice dintre particulele solutului şi de a forma ioni sau molecule solvatate. S-a constatat, practic, că substanţele se dizolvă în solvenţi ce au o natură asemănătoare cu a lor. Apa, de exemplu, fiind polară şi având caracter amfoter acido–bazic, dizolvă mai bine compuşii ionici. Solvenţii organici nepolari dizolvă substanţe hidrofobe, cu masă moleculară mare şi structură bazată pe legături covalente.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Substanțele organice ionice, în special sărurile acizilor carboxilici cu metale alcaline sunt mai solubile în apă decât acizii înșiși. Un exemplu îl constituie acizii stearic și palmitic care sunt puțin solubili în apă pe când sărurile lor de sodiu (disociate practic total) trec ușor în soluție sub formă de ioni hidratați prin legături de tip ion–dipol.

Se poate modifica solubilitatea acizilor și bazelor organice, cu caracter hidrofob accentuat, prin transformarea lor în produși ionici, ușor solvatabili, conform echilibrelor acido–bazice:

$$R\text{–}COOH + H_2O \rightleftharpoons R\text{–}COO^- + H_3O^+ \qquad (2.27)$$

$$R\text{–}NH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons R\text{–}NH_3^+ + H_2O \qquad (2.28)$$

Reactivii organici cu caracter amfoter, de exemplu oxina (notată HOx) insolubilă în apă devine solubilă în mediu bazic și/sau acid:

$$\underset{\text{caracter acid}}{HOx} + H_2O \rightleftharpoons Ox^- + H_3O^+ \quad K_{a_2} = \frac{[Ox^-][H_3O^+]}{[HOx]} \cong 10^{-9} \qquad (2.29)$$

$$\underset{\text{caracter bazic}}{HOx} + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2Ox^+ + H_2O \quad K_{a_1} = \frac{[HOx][H_3O^+]}{[H_2Ox^+]} \cong 10^{-5} \qquad (2.30)$$

Solubilitatea oxinei (S) este dată de suma concentrațiilor formelor acido–bazice în care se găsește ea în soluție:

$$S = [HOx] + [Ox^-] + [H_2Ox^+]$$

După substituția concentrațiilor $[Ox^-]$ și $[H_2Ox^+]$ din constantele de aciditate K_{a_1} și K_{a_2} se obține relația solubilității oxinei în funcție de concentrația ionilor de hidrogen:

$$S = S_0\left(1 + \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}}\right) \qquad (2.31)$$

sau în funcție de pH:

$$S = S_0\left(1 + 10^{pH - pK_{a2}} + 10^{pK_{a1} - pH}\right) \qquad (2.32)$$

unde: $S_0 = [HOx]$ este solubilitatea în apă a oxinei iar, $pK_{a_1} = -\lg K_{a_1}$, $pK_{a_2} = -\lg K_{a_2}$.

În figura 2.2 este prezentată variația solubilității reactivilor organici în funcție de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pH–ul mediului apos.

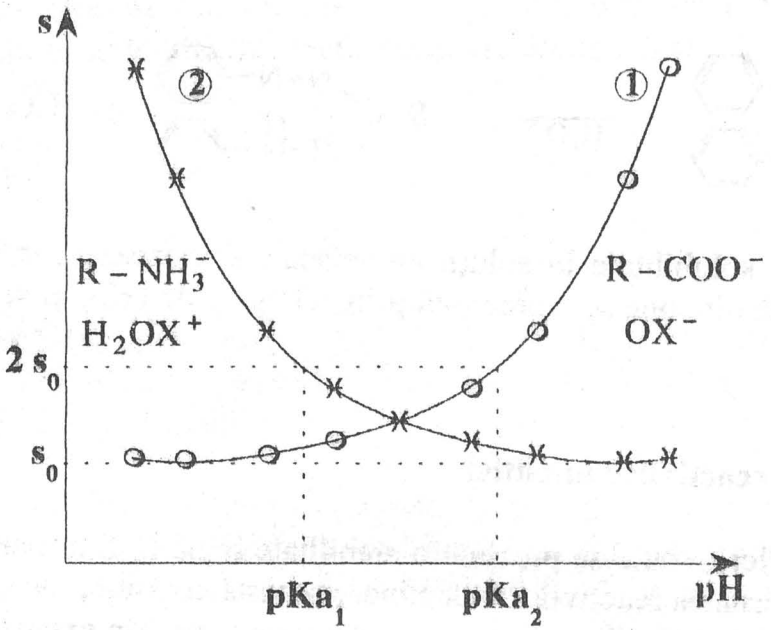


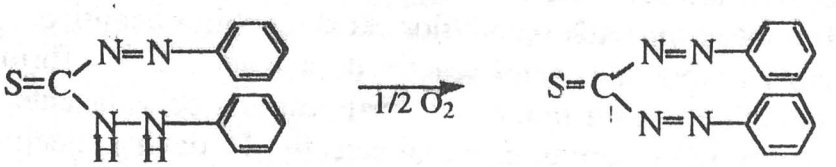
Fig. 2.2. Variaţia solubilităţii reactivilor organici în funcţie de pH–ul soluţiei apoase.
1: reactivi cu caracter acid; 1–2: reactivi cu caracter amfoter; 2: reactivi cu caracter bazic.

Se observă că solubilitatea reactivilor organici depinde semnificativ de pH–ul mediului de reacţie. Din acest motiv, este absolut necesară verificarea solubilităţii reactivului la valoarea pH–ului la care se doreşte desfăşurarea determinărilor analitice.

2.3.5.2. Puritatea reactivilor analitici

Reactivi analitici trebuie să fie de puritate ridicată (> 99,9 %) pentru a preveni reacţiile secundare ce ar putea avea loc între impurităţi şi analit sau componenţi ai matricei.

Impurităţile existente în reactivii chimici pot proveni din sinteză, din solvenţii utilizaţi sau pot fi produse în urma degradării, în timp sub influenta luminii, temperaturii sau a altor factori, a reactivului însuşi. De exemplu, ditizona se oxidează în timp:

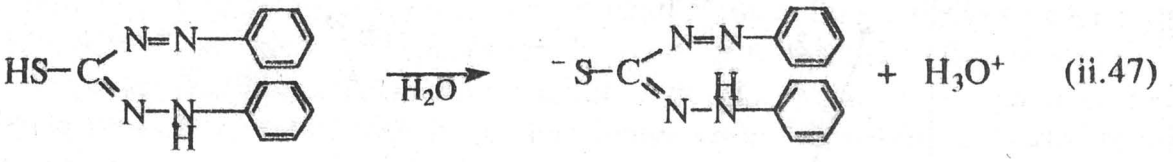


(ii.46)

Produsul de oxidare nu este solubil în apă şi în soluţie amoniacală, dar este solubil în solvenţi organici nepolari (CCl_4, $CHCl_3$, etc.). Ditizona este insolubilă în apă dar solubilă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în solvenți organici nepolari și în soluții apoase amoniacale, datorită formei sale tautomere tiolice care prezintă caracter slab acid:



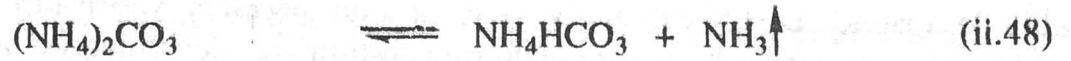
(ii.47)

Pe diferența de solubilitate în soluții amoniacale se bazează purificarea ditizonei. Din soluție amoniacală ditizona se reprecipită prin adăugare de HCl, și se extrage în CCl_4 sau $CHCl_3$.

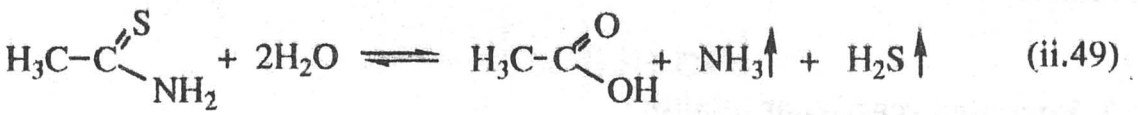
2.3.5.3. Stabilitatea reactivilor analitici

Reactivii analitici trebuie să prezinte o stabilitate bună în timp, atât în stare solidă cât și în soluție. Majoritatea reactivilor îndeplinesc această condiție, dar există și excepții, reactivi care se oxidează, hidrolizează sau se descompun ușor. De exemplu, ionii metalici în stări de oxidare mari (Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}) hidrolizează în soluții apoase și precipită în timp sub formă de hidroxizi, iar cei în stare de oxidare inferioară (Fe^{2+}, Sn^{2+}, etc.) se oxidează.

Carbonatul de amoniu și tioacetamida în soluție se descompun, în timp, prin eliminare de NH_3 și H_2S:



(ii.48)



(ii.49)

Dezavantajul instabilității reactivilor în soluție este eliminat prin folosirea de soluții proaspăt preparate și prin verificarea calității lor înainte de utilizare.

2.3.5.4. Selectivitatea și sensibilitatea reactivilor analitici

Aceste două caracteristici ale reactivilor analitici sunt de o importanță deosebită pentru chimia analitică. Ele sunt proprii atât reactivilor cât și reacțiilor analitice.

Selectivitatea reprezintă proprietatea unui reactiv de a reacționa, cu formarea de produși utilizabili în scop analitic, cu un număr cât mai restrâns de substanțe. Cu cât numărul acesta este mai mic, cu atât reactivul este mai selectiv. El devine specific atunci când reacționează cu un singur ion. Un astfel de exemplu este ***reactivul Nessler*** utilizat pentru identificarea și determinarea ionului de amoniu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sensibilitatea reprezintă proprietatea reactivilor de a reacționa cu cantități cât mai mici din substanța de analizat.

Atât selectivitatea cât și sensibilitatea depind de natura reactivilor și a substanței de analizat, precum și de condițiile de reacție (vezi secțiunile 2.5 și 2.6).

2.4. REACȚII ANALITICE

2.4.1. DEFINIREA REACȚIILOR ANALITICE

Reacțiile analitice sunt reacții chimice ce au loc între substanța de analizat și reactivii analitici. Pentru ca o reacție chimică să fie utilizată în scop analitic, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie ***totală***, adică valoarea constantei sale de echilibru să fie mare ($K > 10^4$) sau echilibrul să poată fi ușor deplasat, la modificarea condițiilor de reacție, în sensul dorit;
- proprietățile fizico–chimice ale produșilor de reacție să fie caracteristice, bine definite și ușor de sesizat;
- să decurgă cu viteză mare și să fie ușor de realizat,
- să fie ***sensibilă*** și ***selectivă***.

2.4.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR ANALITICE

În funcție de modul de efectuare, reacțiile analitice se clasifică în ***reacții în soluție*** (***pe cale umedă***) și ***reacții pe cale uscată***.

- ***Reacții efectuate în soluție***. În acest caz, atât reactivii analitici, cât și probele de analizat se găsesc sub formă de soluție. În categoria reacțiilor în soluție se încadrează cele mai multe și mai importante reacții analitice. Studiul lor constituie unul din obiectivele de bază ale chimiei analitice.

În funcție de tipul echilibrelor ce le caracterizează și de natura produșilor de reacție rezultați, se întâlnesc reacții analitice de *precipitare–dizolvare*, de *complexare*, *redox*, *acido–bazice* și *catalitice*.

- ***Reacții efectuate pe cale uscată***. Reactanții utilizați în efectuarea acestora se găsesc în stare solidă. Aceste reacții au loc la temperaturi ridicate (400–800°C) și sunt folosite atât pentru determinarea analiților cât și pentru transformarea unor substanțe greu solubile în forme ușor dizolvabile.

Drept exemple de utilizare a acestor reacții se pot aminti: probele preliminare de calcinare a substanței de analizat, obținerea unor amestecuri de oxizi cu coloratie specifică ($Co(AlO_2)_2$ = *albastrul lui Thénard*, pentru identificarea Al^{3+} sau $Co(ZnO_2)$ = *verdele Riemman*, pentru identificarea Zn^{2+}), reacția heparului (pentru identificarea sulfului), precum și reacțiile de excitare în flacără a cationilor alcalini și alcalino–pământoși.

Unele determinări se efectuează prin topirea probelor cu fondanți bazici (Na_2CO_3,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$NaKCO_3$, KOH) sau acizi ($KHSO_4$, $K_2S_2O_7$) în prezența sau absența substanțelor oxidante. Următoarele exemple arată atât utilizarea acestor reacții în scopul identificării cât și a solubilizării analiților:

$$\underset{\text{greu solubil, verde}}{Cr_2O_3} + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{topire}} \underset{\text{solubil, galben}}{2Na_2CrO_4} + 3KNO_2 + 2CO_2 \qquad \text{(ii.50)}$$

$$\underset{\text{solubil, roz}}{MnSO_4} + 2KNO_3 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{topire}} \underset{\text{solubil, verde}}{Na_2MnO_4} + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2 \qquad \text{(ii.51)}$$

$$\underset{\text{greu solubil, alb}}{Al_2O_3} + 6KHSO_4 \xrightarrow{\text{topire}} \underset{\text{solubil, alb}}{Al_2(SO_4)_3} + 3K_2SO_4 + 3H_2O \qquad \text{(ii.52)}$$

Topirea cu borax sau cu fosfat a unor săruri anorganice în urma căreia se obțin perle cu colorații specifice cationilor analizați se încadrează, de asemenea, în clasa determinărilor pe cale uscată.

În ultimul timp, datorită dezvoltării unor metode mai rapide și mai puțin laborioase de identificare și aducere în soluție a compușilor greu solubili (metode fizico–chimice nedestructive, dizolvarea sub presiune, etc.) reacțiile pe cale uscată sunt din ce în ce mai puțin folosite.

2.5. Sensibilitatea Reacțiilor și Reactivilor Analitici

2.5.1. Definirea sensibilității

Sensibilitatea unui reactiv analitic este definită de cantitatea minimă de substanță exprimată în μg cm^{-3} de soluție (1 μg = 10^{-6} g) ce se poate determina (identifica) sigur cu acesta. Sensibilitatea se mai poate defini și prin intermediul *limitei de recunoaștere* (*identificare, determinare*) și *limitei de diluție*.

- ***Limita de recunoaștere*** reprezintă cantitatea minimă de substanță (m), exprimată în μg, care se poate identifica sigur cu un reactiv, indiferent de volumul de soluție în care se găsește analitul.
- ***Limita de diluție*** se notează cu D și este definită fie prin volumul maxim de soluție (v, cm^3) în care se găsește cantitatea de substanță determinată, egală cu *limita de recunoaștere* (m), fie prin concentrația minimă a analitului în soluție care mai permite identificarea sa pozitivă cu reactivul analitic.

Pentru compararea sensibilității reacțiilor analitice se consideră volumul V al soluției, în cm^3, corespunzător unui gram de substanță de analizat, volum calculat din limita de determinare m și limita de diluție v:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V = \frac{10^6\,(\mu g) \times v\,(cm^3)}{m\,(\mu g)} \qquad (2.33)$$

În aceste condiții, limita de diluție se poate defini prin relația:

$$D = \frac{m}{v} = \frac{10^6\,(\mu g)}{V} = \frac{1\,(g)}{V} = 1:V \qquad (2.34)$$

și reprezintă volumul maxim de soluție în care se găsește un gram de analit, care mai poate fi, la această valoare a concentrației, determinat sigur cu reactivul respectiv.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.) recomandă ca sensibilitatea reacțiilor analitice să se exprime printr-un singur parametru și anume prin ***exponentul de diluție, pD***:

$$pD = -\lg D = \lg V \qquad (2.35)$$

Sensibilitatea este cu atât mai mare (se pot determina cantități mai mici de substanță) cu cât valoarea exponentului de diluție, pD, este mai mare.

Exemplu de calcul:

a) Ionii de Cl^- și Pb^{2+} se pot determina utilizând reactivii $AgNO_3$ și, respectiv, K_2CrO_4, sub formă de AgCl și $PbCrO_4$. Limitele de recunoaștere sunt m = 0,06 μg Cl^- și m = 0,15 μg Pb^{2+}. Limita de diluție exprimată în unități de volum este, în ambele cazuri 0,03 cm^3.

Limita de diluție exprimată în unități de concentrație se calculează din:

$D = \frac{m}{v}$, obținându-se valorile pentru Cl^- : $D = 2\ \mu g\,cm^{-3}$; pentru Pb^{2+} : $D = 5\ \mu g\,cm^{-3}$

Din relația (2.33) se calculează V și, conform relațiilor (2.34) și (2.35), limitele de diluție se pot scrie:

$$D = \frac{1}{5\times10^5} = 1:\left(5\times10^5\right) \quad \text{sau} \quad pD = 5{,}7 \text{ (pentru anionul } Cl^-)$$

$$D = \frac{1}{2\times10^5} = 1:\left(2\times10^5\right) \quad \text{sau} \quad pD = 5{,}3 \text{ (pentru cationul } Pb^{2+})$$

Interpretarea acestui rezultat este: $AgNO_3$ poate identifica prezența unui gram de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

clorură în 500 L soluție, pe când un gram de Pb^{2+} poate fi identificat cu K_2CrO_4 în 200 L soluție sau la concentrația minimă de 2 μg Cl^- cm^{-3}, respectiv 5 μg Pb^{2+} cm^{-3}.

b) Pentru identificarea ionului NH_4^+ cu reactivul Nessler limita de diluție este D = 1 : 10^6, deci un gram de amoniu se mai poate identifica în 10^3 L soluție sau la o concentrație minimă de 1 μg cm^{-3}.

2.5.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ SENSIBILITATEA REACȚIILOR ANALITICE

Sensibilitatea reacțiilor analitice depinde de o serie de factori, cum sunt natura reactanților, condițiile experimentale, intensitatea proprietății produsului rezultat, tehnica de efectuare practică a reacției, și alții. Toți factorii ce provoacă deplasarea echilibrelor reacțiilor chimice (pH, concentrație, etc.) contribuie și la modificarea sensibilității reacțiilor analitice.

- ***Natura reactanților*** determină afinitatea acestora și influențează poziția echilibrului chimic al reacției analitice.

De exemplu, pentru determinarea ionului Ag^+ se pot folosi reactivii KCl, KI și K_2CrO_4. Dintre aceștia cel mai sensibil este KI, deoarece I^- are o afinitate mai mare pentru Ag^+. Acest fapt este susținut de valorile exponenților de diluție:

$$pD_{KI} = 6{,}20 > pD_{KCl} = 5{,}70 > pD_{K_2CrO_4} = 5{,}30$$

- ***Influența pH–ului.*** Scăderea pH–ului soluției determină, în general, creșterea solubilității compușilor greu solubili și micșorarea stabilității combinațiilor complexe, deci un efect negativ asupra sensibilității reacțiilor analitice (vezi secțiunile 4.3.2 și 6.2.2.2.4).

Astfel, identificarea ionilor Ba^{2+} și K^+ cu ajutorul reacțiilor:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl \qquad \text{(ii.11)}$$

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons KHC_4H_4O_6 + HCl \qquad \text{(ii.53)}$$

este influențată de concentrația acidului clorhidric. Dacă se neutralizează acidul clorhidric, prima reacție devine mai sensibilă în detrimentul selectivității, iar în cea de-a doua se formează tartratul neutru de potasiu ($K_2C_4H_4O_6$), solubil. Valoarea optimă a pH–ului pentru ca cele două reacții să atingă o sensibilitate maximă se situează în domeniul 4–5.

- ***Influența excesului de reactiv***. Excesul de reactiv deplasează echilibrul chimic spre dreapta și, în general crește sensibilitatea reacției analitice.

Un exemplu îl constituie influența pozitivă a excesului de reactiv asupra identificării ionilor Pb^{2+} și Co^{2+} cu H_2SO_4, respectiv cu KSCN:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Pb^{2+} + H_2SO_{4(exces)} \xrightleftharpoons{\text{alcool}} \underset{\text{precipitat, alb}}{PbSO_4} + 2H^+ \qquad \text{(ii.9)}$$

$$Co^{2+} + 4KSCN_{(exces)} \xrightleftharpoons{\text{acetonă}} \underset{\text{complex solubil, albastru}}{K_2[Co(SCN)_4]} + 2K^+ \qquad \text{(ii.10)}$$

În unele situații, chiar dacă excesul de reactiv deplasează echilibrul spre dreapta, sensibilitatea reacției analitice scade. Este cazul ionului comun complexant:

$$Hg^{2+} + 2KI \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{precipitat,}\\ \text{roșu–portocaliu}}}{HgI_2} + 2K^+ \qquad \text{(ii.54)}$$

$$HgI_2 + 2KI_{(exces)} \rightleftharpoons \underset{\text{solubil, incolor}}{K_2[HgI_4]} \qquad \text{(ii.55)}$$

Același efect se constată și în cazul reacțiilor:

$$HgI_2 + 2KI_{(exces)} \rightleftharpoons \underset{\text{solubil, incolor}}{K_2[HgI_4]} \qquad \text{(ii.56)}$$

$$BiI_3 + KI_{(exces)} \rightleftharpoons \underset{\text{solubil, portocaliu}}{K[BiI_4]} \qquad \text{(ii.57)}$$

- ***Modificarea constantei dielectrice a mediului de reacție.*** La adăugarea în mediul de reacție a unui solvent, miscibil cu apa și cu o constantă dielectrică mai mică, constanta dielectrică a mediului se va micșora. Conform cu relația ce descrie forța de atracție între particule încărcate electric:

$$F = -\frac{e_1 e_2}{\varepsilon r^2}$$

atracția între ionii ce formează compusul crește, acesta devine mai stabil, iar echilibrul este deplasat spre dreapta.

Reacțiile de identificare ale ionilor Pb^{2+} și Co^{2+} cu H_2SO_4 și KSCN, (ii.9) și (ii.10), devin și mai sensibile dacă în mediul de reacție se adaugă alcool și, respectiv, acetonă.

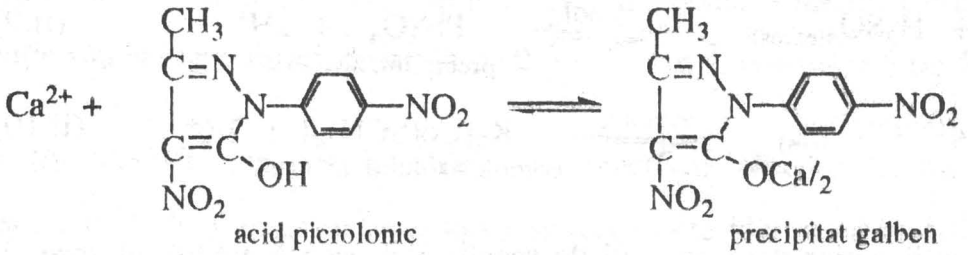
- ***Intensitatea proprietății compusului rezultat din reacția analitică.*** Acesta este un factor important în determinarea sensibilității reacțiilor analitice.

De exemplu, ionul Cu^{2+} formează un complex stabil cu amoniacul, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, intens colorat în albastru, spre deosebire de complexul $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, care este slab colorat în albastru. Deci amoniacul este un reactiv mai sensibil pentru ionul Cu^{2+} decât pentru ionul Ni^{2+}.

Ionul Ca^{2+} se poate determina prin precipitare cu oxalat de amoniu sau cu acid picrolonic:

$$Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightleftharpoons \underset{\text{precipitat alb}}{CaC_2O_4} + 2NH_4^+ \qquad \text{(ii.27')}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(ii.28)

Ambii produși sunt greu solubili, dar reacția ionului de Ca^{2+} cu acidul picrolonic are o sensibilitate mai mare datorită masei moleculare mari a compusului format.

Ionul Bi^{3+} se poate pune în evidență cu iodură sub formă de BiI_3 sau sub formă de complex $[BiI_4]^-$, conform reacțiilor (ii.56) și (ii.57).

Aceste reacții sunt mai puțin sensibile. Dacă în echilibrul (ii.57) se adaugă o bază organică cu masă moleculară mare (B = cinconină, oxină, etc.) se va obține un precipitat voluminos, de tipul $[BiI_4]^-B^+$, și sensibilitatea reacției crește.

- ***Tehnica de efectuare a reacției analitice*** influențează sensibilitatea în special atunci când proprietatea măsurabilă a compusului rezultat este determinată instrumental.

  Un exemplu este cazul determinării ionului Fe^{3+} cu ferocianură de potasiu:

$$4Fe^{3+} + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons \underset{\text{precipitat albastru}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12K^+ \qquad \text{(ii.58)}$$

Exponenții de diluție ai reacției efectuate pe hârtia de filtru, în eprubetă și pe lamela de microscop cresc în această ordine: $pD_{hf} = 5,6 < pD_{ep} = 6,0 < pD_{lm} = 6,7$.

- ***Concentrarea soluțiilor***. În cazul soluțiilor foarte diluate, cantitatea de analit fiind atât de mică încât nu poate fi pusă în evidență cu nici un reactiv, se recomandă concentrarea soluției de analizat prin diferite metode ca: evaporare, coprecipitare, extracție cu solvenți, schimb ionic, etc.

2.6. Selectivitatea Reacțiilor și Reactivilor Analitici

2.6.1 Definirea selectivității

Selectivitatea este una dintre cele mai importante caracteristici ale reactivilor și reacțiilor analitice. Ea reprezintă capacitatea unui reactiv de a reacționa cu un număr restrâns de substanțe aflate într-un amestec multicomponent. Selectivitatea este cu atât mai mare cu cât numărul de analiți puși în evidență cu acel reactiv (reacție) este mai mic și devine maximă atunci când reactivul reacționează cu un singur analit. Pe baza selectivității lor, reactivii analitici au fost clasificați în ***reactivi de grupă*** (reacționează cu o grupă mare de ioni), ***reactivi selectivi*** (reacționează cu un număr restrâns de ioni) și ***reactivi specifici*** (reacționează cu un singur ion).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Chimia analitică dispune de puțini reactivi specifici, cum este reactivul Nessler, utilizat pentru identificarea NH_4^+ și, în anumite condiții de reacție, KSCN pentru ionul Fe^{3+}, dimetilgloxima pentru ionul Ni^{2+}.

2.6.2. Factorii ce influențează selectivitatea reacțiilor analitice

Factorii mai importanți care pot influența selectivitatea reactivilor (reacțiilor) analitici sunt: afinitatea chimică a reactivului, intensitatea proprietății produsului rezultat, condițiile de lucru și tehnica experimentală utilizată.

- ***Afinitatea chimică a reactivului*** este un factor primar ce influențează selectivitatea unui reactiv. Ea trebuie să fie mare pentru anumiți ioni și redusă pentru alții, sau constantele de echilibru ale reacțiilor cu componenții probei trebuie să fie diferite.

Exemplu de calcul: O substanță M se poate determina, în prezența altei substanțe M′, cu reactivul R numai dacă raportul constantelor de echilibru ale reacțiilor:

$$\underset{1{,}00\ \%}{M} + R \rightleftharpoons \underset{99{,}00\ \%}{MR} \qquad K = \frac{[MR]}{[M][R]}$$

$$\underset{99{,}00\ \%}{M'} + R \rightleftharpoons \underset{1{,}00\ \%}{M'R} \qquad K' = \frac{[M'R]}{[M'][R]}$$

este: $\frac{K}{K'} = \frac{[MR][M']}{[M'R][M]} \geq 10^4$ la o conversie a substanței M în produsul MR de 99,00 %, iar a substanței M′ în M′R de numai 1,00 %.

- ***Intensitatea proprietății detectabile a produșilor de reacție*** este, ca importanță, al doilea factor ce condiționează selectivitatea. Dacă un reactiv, ca în exemplul de calcul anterior, reacționează cu doi compuși M și M′, proprietățile produșilor MR și M′R trebuie să difere foarte mult.

De exemplu ionul Fe^{3+} se poate identifica în prezența ionului Hg^{2+} cu KSCN, deși ambii ioni reacționează cu acest reactiv, formând complecși stabili. Complexul $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ este colorat în roșu, în timp ce $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ este incolor. De asemenea, ionul Cu^{2+} se poate determina cu NH_3 în prezența ionilor Cd^{2+} și Zn^{2+}, cu toate că toți trei formează amine solubile (amoniacați) stabile. Spre deosebire de amoniacații de cadmiu și zinc, cel de cupru este intens colorat în albastru.

- ***Starea de oxidare a ionilor interferenți.*** Punerea în evidență a ionului Co^{2+} în prezența ionului Fe^{3+} cu KSCN, a ionului Ni^{2+} în prezența ionului Fe^{2+} cu dimetilglioximă (DMG) sau a ionului Al^{3+} în prezența ionului Cr^{3+} cu NH_3, se realizează numai după

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} și, respectiv, oxidarea Cr^{3+} la CrO_4^{2-}, conform reacțiilor:

$$\begin{cases} Co^{2+} \\ Fe^{3+} \end{cases} \xrightarrow{\text{reducere}} \begin{cases} Co^{2+} \\ Fe^{2+} \end{cases} \xrightarrow[\text{acetonă}]{4KSCN} \underset{\text{solubil, albastru}}{K_2[Co(SCN)_4]} + 2K^+ \qquad \text{(ii.59)}$$

$$\begin{cases} Ni^{2+} \\ Fe^{2+} \end{cases} \xrightarrow{\text{oxidare}} \begin{cases} Ni^{2+} \\ Fe^{3+} \end{cases} \xrightarrow{DMG/NH_3} \underset{\text{precipitat, roșu}}{Ni(DMG)_2} \qquad \text{(ii.60)}$$

$$\begin{cases} Al^{3+} \\ Cr^{3+} \end{cases} \xrightarrow{\text{oxidare}} \begin{cases} Al^{3+} \\ CrO_4^{2-} \end{cases} \xrightarrow{NH_3, +3H_2O} \underset{\text{precipitat, alb}}{Al(OH)_3} + 3NH_4^+ \qquad \text{(ii.61)}$$

Ionii de Fe^{2+}, Fe^{3+} și CrO_4^{2-} rezultați nu reacționează cu KSCN, DMG și respectiv cu NH_3 și deci nu mai deranjază identificarea.

- ***Mascarea ionilor interferenți.*** Mascarea constă în transformarea ionului interferent într-o combinație complexă foarte stabilă. Concentrația acestuia, devine foarte mică, sub limita de sensibilitate a reactivului utilizat pentru determinare.

Ca agenți de mascare se pot utiliza următorii liganzi: F^-, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, $C_4H_4O_6^{2-}$, EDTA, etc.

Mascarea se utilizează, de exemplu, la determinarea ionului Co^{2+} în prezența ionului Fe^{3+} cu KSCN sau a ionului Cd^{2+} în prezența ionului Cu^{2+} cu H_2S. În aceste situații ionul Fe^{3+} se maschează cu F^-, $C_2O_4^{2-}$ sau EDTA, iar Cu^{2+} cu KCN:

$$\begin{cases} Co^{2+} \\ Fe^{3+} \end{cases} \xrightarrow[6\,F^-]{\text{mascare}} \begin{cases} Co^{2+} \\ [FeF_6]^{3-} \end{cases} \xrightarrow[\text{acetonă}]{4KSCN} \underset{\text{albastru}}{K_2[Co(SCN)_4]} + 2K^+ \qquad \text{(ii.62)}$$

$$\begin{cases} Cd^{2+} \\ Cu^{2+} \end{cases} \xrightarrow[10\,CN^-]{\text{mascare}} \begin{cases} [Cd(CN)_4]^{2-} \\ [Cu(CN)_4]^{3-} \end{cases} + (CN)_2 \xrightarrow[t^\circ]{H_2S} \underset{\text{galben portocaliu}}{CdS} + 4CN^- \qquad \text{(ii.63)}$$

- ***Modificarea pH–ului mediului de reacție.*** Concentrația protonilor, H^+, influențează considerabil echilibrele chimice, solubilitatea compușilor greu solubili sau stabilitatea combinațiilor complexe. Toate acestea se reflectă asupra selectivității reactivilor și reacțiilor analitice.

Echilibrul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \text{(ii.64)}$$

este utilizat la determinarea ionului Ba^{2+} în prezența ionilor Sr^{2+} și Ca^{2+} numai în mediu acid (soluție tampon CH_3COOH–CH_3COONa), când echilibrul este deplasat puțin spre dreapta. În aceste condiții concentrația ionilor CrO_4^{2-} este suficientă pentru precipitarea bariului sub formă de $BaCrO_4$, dar insuficientă pentru precipitarea cromatului de stronțiu. La un pH > 6, echilibrul se va deplasa mai mult spre dreapta, crescând astfel concentrația anionilor cromat, condițiile de reacție devenind favorabile și pentru precipitarea Sr^{2+} sub formă de $SrCrO_4$.

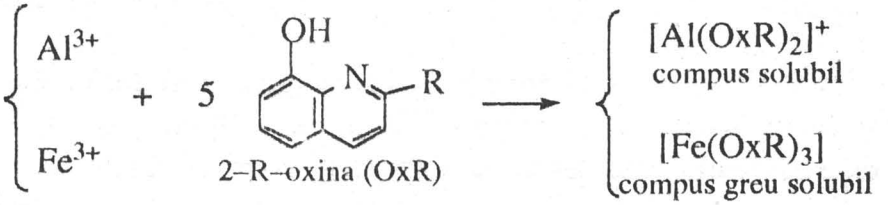
De asemenea, echilibrul:

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_3O^+ \qquad \text{(ii.65)}$$

folosit pentru determinarea ionilor sub formă de sulfuri, devine mai selectiv dacă se lucrează la anumite valori ale pH–ului. Astfel, la pH < 1, echilibrul de disociere a H_2S este deplasat mult spre stânga, concentrația ionilor S^{2-} din soluție fiind suficientă numai pentru precipitarea cationilor din grupa a–IV–a analitică și insuficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a–III–a analitică.

- ***Împiedicarea sterică*** este o altă posibilitate de mărire a selectivității unor reactivi. Ionii metalici formează combinații complexe cu numere de coordinație ce depind de concentrația de ligand, dar și de raportul razelor ion metalic–ligand. Împiedicarea sterică este legată, în special, de mărimea moleculelor reactivilor organici și de raza ionului metalic.

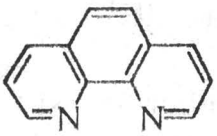
Un exemplu în acest sens îl constituie reacțiile ionilor Al^{3+} și Fe^{3+} ($r_{Al^{3+}} < r_{Fe^{3+}}$) cu oxina (Ox) în care se formează combinații complexe interne de tipul $[M(Ox)_3]$, care sunt precipitate greu solubile în apă. Creșterea selectivității reactivului se poate realiza prin substituirea protonului din poziția 2 (adiacentă grupării reactive) cu radicalul metil sau fenil (grupări analitice activante). Ionul Al^{3+}, având raza ionică mai mică, poate accepta în sfera de coordinare numai două molecule de reactiv cu care formează complexul solubil $[Al(OxR)_2]^+$. Ionul Fe^{3+} coordinează, însă, trei molecule de reactiv, în urma reacției rezultând un compus greu solubil.



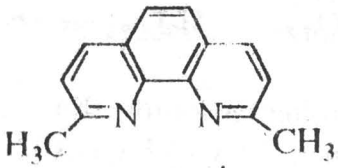
(ii.66)

Un efect asemănător are loc și în cazul punerii în evidență a ionilor Fe^{2+} și Cu^{2+} cu o–fenantrolină și cu neocuproină (2,9–dimetil–o–fenantrolina):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



o–fenantrolina



neocuproina

Ionul Fe^{2+} reacționează cu o–fenantrolina, formând un compus colorat în roșu, de tipul $[Fe(o\text{–}phen)_3]^{2+}$, iar cu derivatul metilat al o–fenantrolinei (neocuproina) obținându-se un compus incolor, $[Fe(neocup)_2]^{2+}$. În schimb, ionul Cu^{2+} formează cu neocuprina, în prezența reducătorilor, un complex, $[Cu(neocup)_2]^{+}$ colorat în galben. Se poate astfel identifica Cu^{2+} în prezența ionilor de Fe^{2+}.

- ***Separarea ionilor***. În cazul în care metodele prezentate nu conduc la rezultate satisfăcătoare, se recurge la separarea ionilor din matricea probei până la faza în care ei se pot determina. Separarea se poate face prin diferite procedee ca precipitare–dizolvare selectivă (vezi schemele de separare ale ionilor pe grupe și în cadrul grupelor analitice), extracție cu solvenți, schimb ionic și tehnici cromatografice clasice sau speciale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. ECHILIBRE CU SCHIMB DE PROTONI

3.1. Teorii Asupra Acizilor Şi Bazelor

Unul din caracterele analitice ale substanţelor folosit atât la identificarea cât şi la dozarea lor îl constituie caracterul acido-bazic. Acest caracter a fost interpretat în decursul dezvoltării chimiei în acord cu evoluţia noţiunilor de acid şi bază.

3.1.1. Teoria Arrhenius

Cea mai importantă contribuţie la elaborarea teoriei acid-bază a fost adusă de către Arrhenius în 1887 care a formulat **teoria ionică** a acizilor şi bazelor. Acestea sunt substanţe ionizabile, acizii eliberând în soluţii apoase ioni de hidrogen şi anioni. iar bazele anioni hidroxil şi cationi:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad (3.1)$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^- \quad (3.2)$$

totodată se defineşte şi procesul de neutralizare ca fiind reacţia de combinare a ionilor H^+ ai unui acid cu ionii HO^- ai unei baze cu formarea de molecule nedisociate de apă, rămânând în soluţie ionii unei sări.

Această teorie este restrictivă, ea se referă numai la solventul-apă.

În conceptul teoriei ionice, acizii şi bazele au fost clasificate după următoarele criterii:

- după gradul de disociere în: acizi tari, slabi şi de tărie mijlocie;
- după numărul de ioni de hidrogen (respectiv OH) ionizabili în: acizi (baze) monobazici (monoacide), dibazici (diacide) şi polibazici (poliacide);
- după compoziţie în: hidracizi şi oxoacizi.

3.1.2. Teoria solventului

În 1905, Franklin a încercat să includă solventul în teoria acid-bază.

În definiţia propusă de el, un acid este un solut care eliberează un cation caracteristic solventului, iar o bază este un solut care eliberează un anion caracteristic solventului.

Ideea de bază o reprezintă autoionizarea solventului. Ilustrând acest fapt, amoniacul lichid ionizează conform reacţiei:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \quad (3.3)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşadar, NH_4Cl şi $NaNH_2$ sunt săruri acide şi respectiv bazice în amoniac lichid, deoarece furnizează speciile NH_4^+ şi NH_2^-. NH_4Cl este un acid tare în amoniac lichid (similar HCl în apă: $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$), iar $NaNH_2$ este o bază tare în amoniac.
Ambii compuşi ionizează şi dau cationul respectiv anionul solventului.

Etanolul ionizează conform echilibrului:

$$2\ C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^- \qquad (3.4)$$

Astfel, $NaOC_2H_5$ este o bază tare în acest solvent.

3.1.3. Teoria Brönsted-Lowry

În 1923 Brönsted şi Lowry în noua teorie nu ţine seama de solvent şi nici de sarcina compusului.

În această teorie, cunoscută sub numele de **teoria protonică sau protolitică**, acizii sunt definiţi ca substanţe susceptibile de a elibera unul sau mai mulţi protoni, iar bazele ca substanţe care pot juca rolul de acceptori de protoni.

$$\text{Acid} = H^+ + \text{Bază} \qquad (3.5)$$

Acidul şi baza între care se stabileşte o astfel de legătură se numesc conjugate, iar sistemul se numeşte **sistem simplu conjugat acid-bază**. Dacă acidul este destul de puternic pentru ca disocierea protonică să fie accentuată, baza conjugată este slabă, deoarece ea nu captează protoni decât în proporţie mică.

Astfel, apa în echilibrul

$$HOH \rightleftharpoons HO^- + H^+ \qquad (3.6)$$

joacă rolul de acid, iar molecula de apă prin acceptarea protonului

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (3.7)$$

joacă rolul de bază.

Ţinând seama de caracterul dublu de acid şi de bază al apei, echilibrele de mai sus pot fi însumate:

$$2\ HOH \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \qquad (3.8)$$

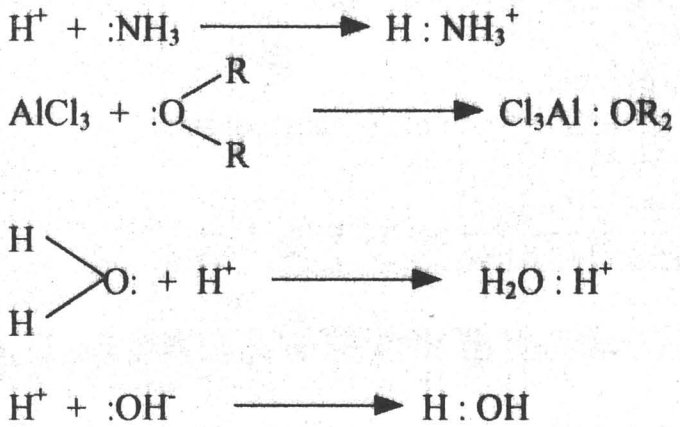
Reacţia globală (3.8.) de la stânga la dreapta poartă numele de reacţie de **dismutaţie acid-bază** sau **autoprotoliză**. Reacţia inversă, adică de la dreapta la stânga se numeşte reacţie de **amfoterizare**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.4. Teoria Lewis

Teoria **electronică** elaborată în 1923 de G.N. Lewis consideră acidul o substanță capabilă să accepte o pereche de electroni, iar o bază este aceea care poate să cedeze o pereche de electroni.

Exemple de reacții acid-bază conform teoriei lui Lewis:



Clorura de aluminiu este un acid, iar eterul o bază.

Importanța acestei teorii constă în faptul că teoria acid-bază poate fi extinsă în cazul multor reacții organice și anorganice, în care nu este implicat nici un proton.

Deoarece în continuare ne vom referi la soluții apoase și acizi și baze de natură anorganică, conceptele elaborate de Arrhenius și Brönsted-Lowry sunt cele mai utile.

3.2. Produsul Ionic al Apei

Datorită structurii moleculare și asocierii moleculare, apa este un electrolit foarte slab, care disociază într-o proporție foarte redusă în ioni responsabili de conductibilitatea ei.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^- \qquad (3.9)$$

care sunt hidratați, îndeosebi ionii de hidrogen. din acest motiv, este mai corect să scriem echilibrul de ionizare sub forma:

$$HOH + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \qquad (3.10)$$

Constanta echilibrului de disociere este dată de expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_w^0 = \frac{a_{H_3O^+} + a_{HO^-}}{a_{H_2O}^2} \qquad (3.11)$$

unde K_w^0 este constanta termodinamică de autoprotoliză. Întrucât gradul de disociere al apei este foarte mic (la 25°C $\alpha = 1{,}24 \cdot 10^{-9}$), în apa pură sau în soluție diluată activitățile se pot substitui prin concentrațiile molare, obținându-se:

$$K = \frac{[H^+]\,[H_3O^+]}{[H_2O]^2} \qquad (3.12)$$

unde K este constanta de ionizare a apei.

Concentrația apei $[H_2O]$ poate fi considerată practic constantă și este egală cu:

$$\frac{1000\ d}{18{,}0154} = \frac{1000\ g/l}{18{,}0154} = 55{,}5\ \text{moli}\ l^{-1}$$

(fără a greși se poate considera că volumul de 1000 ml de apă cântărește la temperatura de 22°C, 1000 g)

Deoarece concentrația moleculelor de apă nedisociate practic nu se modifică, concentrația ei se consideră constantă, ceea ce permite să se scrie:

$$K_{H_2O}^0 \cdot a_{H_2O}^2 = K_{H_2O}[H_2O]^2 = [H_3O^+]\,[HO^-] \qquad (3.13)$$

$$K_{H_2O} \cdot [H_2O]^2 = K_w \qquad (3.14)$$

$$\boxed{K_w = [H_3O^+] \cdot [HO^-]} \qquad (3.15)$$

Produsul $[HO^-][H_3O^+]$ este constant la o temperatură dată. Acest produs, notat cu K_w se numește produs ionic al apei (constanta de autoprotoliză) și este produsul activităților (concentrațiilor) ionilor de hidrogen și hidroxil în apă pură pentru o temperatură care este constantă.

La temperatura de 22°C valoarea produsului ionic al apei este:

$$K_w = 1{,}00 \cdot 10^{-14} \qquad (3.16)$$

Întrucât reacția de disociere a apei este endotermă, prin creșterea temperaturii echilibrul de disociere al apei este deplasat spre dreapta, crescând concentrația în cei doi ioni.

În tabelul 3.1. sunt date valorile constantei de autoprotoliză (K_W) a apei la diferite temperaturi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.1. Valorile constantei de autoprotoliză K_W a apei la diferite temperaturi.

t^0C	K_W
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$
30	$1,89 \cdot 10^{-14}$
40	$3,80 \cdot 10^{-14}$
50	$6,30 \cdot 10^{-14}$
60	$12,60 \cdot 10^{-14}$
70	$21,10 \cdot 10^{-14}$
80	$34,00 \cdot 10^{-14}$
90	$52,00 \cdot 10^{-14}$
100	$74,00 \cdot 10^{-14}$

Din reacţia de disociere (3.9) se vede că apa, lipsită de substanţe străine dă un număr egal de ioni de hidrogen şi ioni hidroxil, adică:

$$[H^+] = [HO^-] \tag{3.17}$$

De unde:

$$[H^+] = [HO^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol/l} \tag{3.18}$$

Soluţiile care cuprind în concentraţii egale ionii de hidrogen şi ionii hidroxil, se numesc **neutre**.

Produsul ionic al apei permite să se găsească pentru o soluţie apoasă oarecare, concentraţia în ioni de hidrogen, cunoscând concentraţia în ioni de hidroxil, sau invers:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[HO^-]} \qquad [HO^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \tag{3.19}$$

Dacă în soluţia neutră se adaugă acid, ionii de hidrogen ai acidului se combină cu ionii de hidroxil ai apei, formând molecule de apă puţin disociate. În felul acesta $[H^+]$ creşte şi $[HO^-]$ scade.

Adăugarea alcaliilor într-un lichid neutru face ca ionii de HO^- ai bazei să se combine cu ionii de H^+ ai apei şi să formeze molecule puţin disociabile de apă. În felul acesta scade $[H_3O^+]$ şi creşte $[HO^-]$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Funcţie de valorile $[H_3O^+]$ şi $[HO^-]$ se poate exprima reacţia unei soluţii apoase. Dacă $[H_3O^+] > [HO^-]$ soluţia este acidă, dacă $[H_3O^+] < [HO^-]$ soluţia este bazică şi cu atât mai bazică cu cât $[H_3O^+]$ este mai mică decât 10^{-7} ioni g/l.

Exprimarea reacţiei soluţiilor prin concentraţiile ionilor H_3O^+ şi HO^- nu este practică, mai ales când se urmăreşte reprezentarea grafică. De aceea S.Sörensen (1909) a propus pentru aprecierea reacţiei soluţiilor să se înlocuiască concentraţia acestor ioni prin logaritmul zecimal cu semn schimbat. Astfel:

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \lg\frac{1}{[H_3O^+]} \tag{3.20}$$

Deci, pH-ul (indice de hidrogen) reprezintă logaritmul zecimal cu semn schimbat (cologaritmul) al concentraţiei ionilor de hidrogen.

Definirea pH se face funcţie de activitatea ionilor de hidrogen. Pentru a se face distincţia dintre două feluri de exprimări, pH funcţie de activitate se notează cu p_aH:

$$p_aH = -\lg a_{H_3O^+} = -\lg[H_3O^+]\cdot f_{H_3O^+} = pH - \lg f_{H_3O^+} \tag{3.21}$$

Se constată că pH-ul exprimat prin activitatea ionilor H_3O^+ este mai mare decât cel exprimat prin concentraţia ionilor H_3O^+ şi cu atât mai ridicat cu cât tăria ionică a soluţiei este mai mare.

În mod asemănător pentru exprimarea bazicităţii unei soluţii se foloseşte logaritmul zecimal cu semn schimbat al ionilor HO^- sau al activităţii ionilor HO^-, indice de hidroxil sau pOH:

$$pOH = -\lg[HO^-]$$

şi

$$p_aOH = -\lg a_{HO^-} = -\lg[HO^-]\cdot f_{HO^-} = pOH - \lg f_{HO^-} \tag{3.22}$$

Corelarea pH cu pOH se face pornind de la relaţia produsului ionic al apei, din care prin logaritmare şi schimbarea semnului se obţine:

$$pK_w = pH + pOH \tag{3.23}$$

la 25^0C

$$14 = pH + pOH \tag{3.24}$$

Atunci când se cunoaşte valoarea pH-ului se poate determina concentraţia ionilor de hidrogen:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \tag{3.25}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3. Reacţii între Acizi şi Baze

Protonii liberi nu pot exista în soluţie. pentru ca un acid să poată ceda unul sau mai mulţi protoni, va trebui să existe o substanţă cu proprietăţi bazice capabilă să-i fixeze.

Se admite că acidul $Acid_1$ va disocia în baza $Bază_1$ şi H^+ conform echilibrului:

$$Acid_1 \rightleftharpoons Bază_1 + H^+ \qquad (3.26)$$

Şi deci protonul H^+ va fi fixat de o bază, $Bază_2$ după reacţia:

$$Bază_2 + H^+ \rightleftharpoons Acid_2 \qquad (3.27)$$

Ţinând seama că echilibrele de mai sus nu pot avea loc independent, se poate scrie şi echilibrul global la care participă cele două sisteme:

$$Acid_1 + Bază_2 \rightleftharpoons Bază_1 + Acid_2 \qquad (3.28)$$

Rolul $Bazei_2$ poate fi jucat în unele echilibre de dizolvantul propriu-zis.

Presupunându-se dizolvarea acidului fluorhidric în apă, echilibrele care se stabilesc între moleculele de apă şi cele de acid se pot scrie:

$$\underset{Acid_1}{HF} \rightleftharpoons H^+ + \underset{Bază_1}{F^-} \qquad (3.29)$$

$$H^+ + \underset{Bază_2}{HOH} \rightleftharpoons \underset{Acid_2}{H_3O^+} \qquad (3.30)$$

$$\underset{Acid_1}{HF} + \underset{Bază_2}{HOH} \rightleftharpoons \underset{Acid_2}{H_3O^+} + \underset{Bază_1}{F^-} \qquad (3.31)$$

Dacă în locul apei se foloseşte ca dizolvant alcoolul metilic, echilibrele acido-bazice în acest caz se pot scrie:

$$\underset{Acid_1}{HF} \rightleftharpoons H^+ + \underset{Bază_1}{F^-} \qquad (3.32)$$

$$\underset{Bază_2}{CH_3OH} + H^+ \rightleftharpoons \underset{Acid_2}{CH_3OH_2^+} \qquad (3.33)$$

$$\underset{Acid_1}{HF} + \underset{Bază_2}{CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{Bază_1}{F^-} + \underset{Acid_2}{CH_3OH_2^+} \qquad (3.34)$$

Echilibrele acido-bazice se pot produce în mod asemănător şi între o bază şi moleculele apei.

Astfel, la dizolvarea amoniacului în apă se produc echilibrele:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\underset{\text{Bază}_1}{NH_3} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_1}{NH_4^+} \qquad (3.35)$$

$$\underset{\text{Acid}_2}{HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_2}{HO^-} + H^+ \qquad (3.36)$$

$$\underset{\text{Bază}_1\ \text{Acid}_2}{NH_3 + HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_1\ \text{Bază}_2}{NH_4^+ + HO^-} \qquad (3.37)$$

Soluția de amoniac astfel obținută va avea un caracter bazic, deoarece la concentrația de 10^{-7} mol l^{-1} ioni HO^-, rezultată la disocierea apei pure se mai adaugă o anumită cantitate de ioni HO^- formați conform echilibrului global (3.37).

Între moleculele aminelor și moleculele de apă se produc echilibre asemănătoare:

De exemplu, procesul de dizolvare al etilaminei are loc conform echilibrelor:

$$\underset{\text{Bază}_1}{C_2H_5\text{-}NH_2} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_1}{C_2H_5\text{-}NH_3^+} \qquad (3.38)$$

$$\underset{\text{Acid}_2}{HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_2}{HO^-} + H^+ \qquad (3.39)$$

$$\underset{\text{Bază}_1\quad\text{Acid}_2}{C_2H_5\text{-}NH_2 + HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_1\quad\text{Bază}_2}{C_2H_5\text{-}NH_3^+ + HO^-} \qquad (3.40)$$

Reacțiile acido-bazice trebuie să fie înțelese deci ca reacții ce se produc între două sisteme simple acid-bază. În exemplele pe care le-am prezentat au fost considerate ca reacții care se produc între un cuplu acid-bază și un cuplu acid-bază al solventului propriu-zis (apă, alcool etilic sau orice dizolvant protolitic).

În cazul în care se va considera interacțiunea unui acid al unui cuplu acid-bază$_1$ și baza unui alt cuplu acid-bază$_2$, fără ca vreunul din aceste cupluri să fie al solventului propriu-zis, rezultă:

$$\underset{\text{Acid}_1}{HF} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Bază}_1}{F^-} \qquad (3.41)$$

$$\underset{\text{Bază}_2}{NH_3} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_2}{NH_4^+} \qquad (3.42)$$

$$\underset{\text{Acid}_1\ \text{Bază}_2}{HF + NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_1\ \text{Acid}_2}{F^- + NH_4^+} \qquad (3.43)$$

Această reacție de schimbare a protonului între un acid și o bază este o reacție de neutralizare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. TĂRIA ACIZILOR ŞI BAZELOR ÎN SOLUŢIE APOASĂ

În conformitate cu conceptul Brönsted-Lowry, tăria unui acid sau a unei baze este determinată de capacitatea de a dona, respectiv de a primi un proton.

Se va considera echilibrul acid-bază între un cuplu acid-bază$_1$ şi un alt cuplu acid-bază$_2$:

$$\text{Acid}_1 + \text{Bază}_2 \rightleftharpoons \text{Bază}_1 + \text{Acid}_2 \qquad (3.44)$$

Este cunoscut faptul că un acid puternic are o bază conjugată mai slabă şi invers, baza puternică are un acid conjugat mai slab.

Admiţând că echilibrul de mai sus se realizează între un Acid$_1$ şi apă, în urma dizolvării se poate scrie:

$$\text{Acid}_1 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{Bază}_1 + H_3O^+ \qquad (3.45)$$

Aplicând legea acţiunii maselor echilibrului (3.45) se obţine expresia:

$$K = \frac{[\text{Baza}_1]\cdot[H_3O^+]}{[\text{Acid}_1]\cdot[H_2O]} \qquad (3.46)$$

în care K este constanta de echilibru. Deoarece concentraţia apei este în mare exces faţă de concentraţia celorlalte specii [H_2O] poate fi considerată constantă şi în aceste condiţii se poate scrie:

$$K_a = \frac{[\text{Baza}_1]\cdot[H_3O^+]}{[\text{Acid}]} \qquad (3.47)$$

în care K_a se numeşte **constantă de aciditate** a cuplului acid-bază considerat.

În mod asemănător, la dizolvarea în apă a bazei se stabileşte echilibrul:

$$\text{Bază}_1 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{Acid}_1 + HO^- \qquad (3.48)$$

Dacă se aplică şi acestui echilibru legea acţiunii maselor se defineşte **constanta de bazicitate** K_b a cuplului acid-bază:

$$K_b = \frac{[\text{Acid}_1]\cdot[HO^-]}{[\text{Baza}_1]} \qquad (3.49)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă în relaţia constantei de bazicitate se înlocuieşte concentraţia ionului de hidroxil în funcţie de produsul ionic al apei se obţine:

$$K_b = \frac{[Acid] \cdot K_w}{[Baza_1] \cdot [H_3O^+]} \qquad (3.50)$$

Dacă se ţine seama de valoarea constantei de aciditate observăm că relaţia (3.50) devine:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \qquad (3.51)$$

sau

$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w} \qquad (3.52)$$

Relaţia (3.52) arată dependenţa dintre constanta de aciditate şi constanta de bazicitate a unui cuplu acid-bază. La temperatura de 25^0C se poate scrie:

$$\boxed{K_a \cdot K_b = 10^{-14}} \qquad (3.53)$$

ceea ce înseamnă că produsul dintre constanta de bazicitate şi constanta de aciditate are o valoare constantă care corespunde produsului ionic al apei.

În cazul în care exprimăm constantele prin cologaritmul lor: $pK_a=-lgK_a$ şi $pK_b=-lgK_b$ se obţine:

$$pK_a + pK_b = 14 \qquad (3.54)$$

Conform acestei relaţii, dacă este dată una din constante, implicit se cunoaşte şi cealaltă constantă a acestui cuplu.

Exemplu de calcul. Constanta de aciditate a acidului acetic este $K_a=1,75\cdot10^{-5}$ la 25^0C, iar K_b pentru ionul acetat este:

$$K_b = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ sau } pK_a = 4,8 \text{ şi } pK_b = 9,2.$$

Pentru acidul diprotic H_2A se obţin corelaţii asemănătoare pentru acizii şi bazele conjugate:

$$K_{a_1} \cdot K_{b_2} = K_w \qquad (3.55)$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_1} = K_w \qquad (3.56)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Iar în cazul acizilor triprotici:

$$K_{a_1} \cdot K_{b_3} = K_w \quad (3.57)$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_2} = K_w \quad (3.58)$$

$$K_{a_3} \cdot K_{b_1} = K_w \quad (3.59)$$

Pe baza constantelor de aciditate sau de bazicitate se poate aprecia tăria acizilor şi a bazelor. Astfel, un acid este cu atât mai tare cu cât echilibrul este deplasat spre dreapta, ceea ce corespunde unei *valori mari a lui* K_a, respectiv unei *valori mai mici a lui* pK_a.

O bază este cu atât mai tare cu cât va fixa mai uşor protonul; aceasta înseamnă că va avea o constantă de bazicitate K_b mare sau pK_b mic.

Tăria unui acid, respectiv a unei baze constă în cantitatea de ioni H_3O^+ sau HO^- care se formează la dizolvarea acidului sau bazei considerate.

În tabelul 3.2. sunt redate constantele de aciditate şi respectiv pK_a ale câtorva cupluri acid-bază, în ordinea crescătoare a acidităţii.

Tabelul 3.2. Constantele de aciditate, respectiv pK_a-urile pentru câteva cupluri acid-bază la 25°C.

Formula acidului	Formula bazei conjugate	K_a	pK_a	pK_b
H_2O	HO^-	10^{-14}	14	0
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$6{,}31 \cdot 10^{-11}$	10,2	3,8
NH_4^+	NH_3	$6{,}31 \cdot 10^{-10}$	9,2	4,8
HCN	CN^-	$7{,}95 \cdot 10^{-10}$	9,1	4,9
H_2S	HS^-	$7{,}95 \cdot 10^{-8}$	7,1	6,9
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}59 \cdot 10^{-5}$	4,8	9,2
HCOOH	$HCOO^-$	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	3,7	10,3
HNO_2	NO_2^-	$3{,}98 \cdot 10^{-4}$	3,4	10,6
HF	F^-	$6{,}31 \cdot 10^{-4}$	3,2	10,8
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1{,}26 \cdot 10^{-2}$	1,2	12,8
H_3O^+	H_2O	1	0	14

Un acid din tabelul 3.2. reacţionează asupra oricărei baze situate deasupra lui. De exemplu, acidul fluorhidric reacţionează asupra amoniacului şi formează acidul conjugat al acestuia, care este ionul NH_4^+:

$$HF + NH_3 \rightleftharpoons F^- + NH_4^+ \quad (3.60)$$

Echilibrul este puternic deplasat spre dreapta, deoarece HF este un acid mai tare (pK_a=3,2) decât acidul NH_4^+ (pK_a=9,2).

O bază poate reacţiona asupra tuturor acizilor situaţi în tabel dedesubtul ei. De exemplu, anionul HS^- reacţionează asupra acidului HNO_2 formând acidul H_2S şi anionul NO_2^-, care este o bază:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$HS^- + HNO_2 \rightleftharpoons H_2S + NO_2^- \qquad (3.61)$$

Echilibrul este deplasat spre dreapta, deoarece baza HS^- este mai tare decât baza NO_2^-.

Din tabelul 5 se observă că apa este un acid foarte slab, $K_a=10^{-14}$, baza sa conjugată HO^- fiind foarte tare ($K_b=1$, $pK_b=0$).

Baza HO^- reacționează cu toți acizii situați dedesubtul ei, formând bazele conjugate, spre exemplu:

$$HO^- + HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + HOH \qquad (3.62)$$

Apa are caracter amfoter; poate juca rol și de bază conform echilibrului:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (3.63)$$

Acidul conjugat H_3O^+ este un acid tare ($K_a=1$, $pK_a=0$). Acidul H_3O^+ reacționează cu toate bazele din tabelul 5 punând în libertate acizii lor conjugați, conform echilibrelor:

$$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O \qquad (3.64)$$
$$H_3O^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \qquad (3.65)$$

Practic, există acizi mai tari decât H_3O^+, care cedează cantitativ protonii lor moleculelor de apă, pentru a forma ionul H_3O^+. Acizi mai tari decât H_3O^+ nu pot exista în soluție apoasă și se transformă în baza lor conjugată conform echilibrului:

$$\text{Acid} + HOH \longrightarrow \text{Bază} + H_3O^+ \qquad (3.66)$$

care este deplasat spre dreapta.

Acizii mai tari decât H_3O^+ se numesc **acizi tari**; dintre aceștia exemplificăm: $HClO_4$, HNO_3, HCl, H_2SO_4.

Bazele conjugate: Cl^-, ClO_4^-, NO_3^- sunt foarte slabe, fiind considerate neutre din punct de vedere al acidității și bazicității.

În mod similar există baze mai tari decât HO^-; acestea fixează cantitativ protonul de la apă, care joacă rolul unui acid:

$$\text{Bază} + HOH \longrightarrow \text{Acid} + HO^- \qquad (3.67)$$

Echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta.

Bazele care nu pot exista în soluție apoasă, deoarece se transformă cantitativ în acizii conjugați se numesc **baze tari**. Astfel de baze sunt: NaOH, KOH care în contact cu apa conduc la echilibre de tipul:

$$NaOH + HOH \longrightarrow Na^+H_2O + HO^- \qquad (3.68)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ionii Na^+, K^+ hidrataţi sunt neutri din punct de vedere al acidităţii. Concentraţiile ionilor H_3O^+ şi HO^- rezultaţi în urma echilibrelor de dizolvare a acizilor şi bazelor tari sunt egale cu concentraţia iniţială a acidului, respectiv a bazei tari dizolvate.

3.5. Relaţia Lui Henderson - Hasselbach

Se consideră un cuplu acid-bază oarecare:

$$\text{Acid} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{Bază} + H_3O^+ \qquad (3.69)$$

pentru care se scrie constanta de aciditate corespunzătoare:

$$K_a = \frac{[\text{Baza}]\cdot[H_3O^+]}{[\text{Acid}]} \qquad (3.70)$$

prin cologaritmare devine:

$$pK_a = pH - \lg\frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]} \qquad (3.71)$$

sau

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]} \qquad (3.72)$$

Relaţia (3.72) reprezintă relaţia lui Henderson-Hasselbach şi stabileşte o corelaţie directă între pH-ul unei soluţii de acid, constanta sa de aciditate şi raportul dintre concentraţia bazei sale conjugate în condiţii de echilibru.

Dacă într-o soluţie apoasă sunt prezente două cupluri acid-bază, între acestea se vor produce următoarele echilibre:

$$\text{Acid}_1 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{Bază}_1 + H_3O^+ \qquad (3.73)$$

$$H_3O^+ + \text{Bază}_2 \rightleftharpoons \text{HOH} + \text{Acid}_2 \qquad (3.74)$$

$$\text{Acid}_1 + \text{Bază}_2 \rightleftharpoons \text{Bază}_1 + \text{Acid}_2 \qquad (3.75)$$

Pentru echilibrele (3.73) şi (3.74) se poate scrie:

$$pH_1 = pK_{a_1} + \lg\frac{[\text{Baza}_1]}{[\text{Acid}_1]} \qquad (3.76)$$

şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pH_2 = pK_{a_2} + \lg\frac{[Baza_2]}{[Acid_2]} \qquad (3.77)$$

Atunci când echilibrele (3.73) şi (3.74) se petrec în acelaşi sistem, la echilibru, avem: $pH_1 = pH_2$ = pH-ul soluţiei rezultate din dizolvarea a două cupluri acid-bază diferite. Deci:

$$pH = pK_{a_1} + \lg\frac{[Baza_1]}{[Acid_1]} = pK_{a_2} + \lg\frac{[Baza_2]}{[Acid_2]} \qquad (3.78)$$

sau

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + \frac{1}{2}\lg\frac{[Baza_1]\cdot[Baza_2]}{[Acid_1]\cdot[Acid_2]} \qquad (3.79)$$

Conform echilibrului (3.75) concentraţiile $[Acid_2]$ şi $[Bază_1]$ sunt egale şi în consecinţă relaţia (3.79) ca deveni:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + \frac{1}{2}\lg\frac{[Baza_2]}{[Acid_1]} \qquad (3.80)$$

Această relaţie generală se poate aplica cu unele aproximări la determinarea pH-ului la diverse soluţii de electroliţi.

3.6. pH-ul Soluţiilor Apoase

În practica analizei calitative şi cantitative este necesar să se considere condiţiile de mediu în executarea unei reacţii de identificare, separare sau dozare. Printre aceste condiţii, aproape în mod permanent se cere să se precizeze pH-ul la care are loc un proces chimic, influenţa pH-ului asupra solubilităţii unui precipitat, asupra stabilităţii unui complex, asupra unui fenomen redox, etc.

Calcularea pH-ului se face în funcţie de substanţa dizolvată, de natura ei, dacă este un acid sau bază moleculară sau ionică, de tăria electrolitului, dacă este un amestec sau o substanţă unitară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6.1. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE ACIZI SAU BAZE TARI

3.6.1.1. Acizi moleculari monoprotici tari

Acizii tari sunt caracterizați prin ionizare completă, în soluție apoasă existând o singură specie acidă, ionul pozitiv al solventului (ionul hidroniu). Soluția conține o singură aciditate, reală, dată de concentrația ionilor H_3O^+ din soluție, care este egală cu concentrația inițială C a acidului care a fost dizolvat:

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- \qquad (3.81)$$

În acest caz $[H_3O^+] = C$ (3.82)

sau $pH = -\lg C$ (3.83)

Întrucât în soluții de electroliți tari forțele electrostatice create fac ca întreaga cantitate de ioni să participe la determinarea reacției și, adeseori acidul tare se găsește în prezența altor substanțe care creează o tărie ionică ce nu poate fi neglijată, se recomandă să se folosească p_aH în care se ia în considerație activitatea ionilor H_3O^+.

$$p_aH = -\lg a_{H_3O^+} = -\lg[H_3O^+] \cdot f_{H_3O^+} = pH - \lg f_{H_3O^+} \qquad (3.84)$$

Valoarea lui $f_{H_3O^+}$ se găsește în tabele, sau se calculează cu ajutorul relației:

$$-\lg f_{H_3O^+} = \frac{0{,}505 \cdot \mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} \qquad (3.85)$$

În soluții mai diluate ($C < 10^{-2}$ M) nu se observă deosebiri semnificative între p_aH și pH; pentru valori de concentrații mai mari p_aH și pH diferă.

În soluții foarte diluate de acizi ($C < 10^{-5}$ M) se ține seama de concentrația ionilor H_3O^+ rezultată din disocierea apei:

$$[H_3O^+]_t = C + 10^{-7} \qquad pH = -\lg[H_3O^+]_t$$

3.6.1.2. Baze monoprotice tari

În soluțiile apoase ale acestor baze există concentrația ionilor oxidril și este egală cu concentrația inițială a bazei, ca urmare a echilibrului:

$$Bază + H_2O \longrightarrow Acid + HO^- \qquad (3.86)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care este deplasat practic total spre dreapta.
Deci se poate scrie:

$$[HO^-] = C \tag{3.87}$$

C fiind concentrația totală a bazei dizolvate.

$$pOH = -\lg[HO^-] \tag{3.88}$$

Exprimând bazicitatea soluției prin $[H_3O^+]$ se obține:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C} \tag{3.89}$$

pentru soluții cu $C > 10^{-5}$ M

$$pH = pK_w + \lg C \tag{3.90}$$

În cazul soluțiilor mai concentrate de 10^{-3} M se ține seama de activitatea soluției și:

$$p_aH = pK_w + \lg C \cdot f_{HO^-} = pK_w - pOH + \lg f_{HO^-} \tag{3.91}$$

p_aH al bazelor tari monoprotice este mai mic decât pH și cu atât mai mic cu cât tăria ionică a soluției este mai mare.

În cazul soluțiilor diluate de acizi și baze tari activitatea ionilor prezenți în soluție se confundă cu activitatea soluțiilor respective.

3.6.2. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE ACIZI SLABI

În soluția unui acid slab de tipul HA există echilibrul:

$$HA + HOH \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \tag{3.91}$$

caracterizat de constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \tag{3.92}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concentrația inițială a acidului este notată cu C. Concentrația ionilor H_3O^+ este egală cu concentrația moleculelor disociate de HA, iar $[A^-] = [H_3O^+]$, constanta de aciditate devine:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]} \tag{3.93}$$

sau

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_a - K_a \cdot C = 0 \tag{3.94}$$

de unde

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}}{2} \tag{3.95}$$

Pentru cazul acizilor slabi se neglijează termenul K_a^2, iar pentru cei foarte slabi a căror constantă de disociere este mai mică decât 10^{-5} se neglijează și termenul $-K_a$.

Luând în seamă aceste considerații, concentrația ionilor $[H_3O^+]$ devine:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \tag{3.96}$$

Cologaritmând relația de mai sus se obține:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C \tag{3.97}$$

relație cu care se poate calcula pH-ul unei soluții de acid slab.

Exemplu de calcul. Se va calcula concentrația ionilor H_3O^+ ai unei soluții de acid acetic de concentrație 10^{-3} M. În acest scop se va folosi formula simplificată:

$$[H_3O^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 1{,}32 \cdot 10^{-4}$$
$$pH = 3{,}88$$

Se poate calcula valoarea pH-ului și cu relația lui Henderson (3.80):

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[Baza_2]}{[Acid_1]}$$

În acest caz avem echilibrul $acid_1$-$bază_1$ din care face parte acidul slab, iar cel de-al doilea cuplu este cel de referință:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\underset{\text{Acid}_1}{HA} + \underset{\text{Bază}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_1}{A^-} + \underset{\text{Acid}_2}{H_3O^+}$$

Deoarece acidul considerat este un acid slab, deci puţin disociat, concentraţia sa la echilibru [$Acid_1$] se identifică practic cu concentraţia totală a acidului dizolvat, notat cu C, $pK_{a_2} = 0$, deoarece K_{a_2} este constanta cuplului de referinţă H_3O^+/H_2O egală prin convenţie cu 1, iar [$Bază_2$] = 1, fiind vorba de apă (solvent) în mare exces. Cu aceste consideraţii, relaţia (3.80) devine:

$$pH = \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2}\lg\frac{1}{C} \tag{3.99}$$

sau

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2}\lg C \tag{3.100}$$

în care K_a este constanta de aciditate a cuplului (1) din care face parte acidul slab.

Exemplu de calcul. Considerând exemplul de mai sus, valoarea pH-ului unei soluţii de acid acetic 10^{-3} M obţinută cu relaţia lui Henderson este:

$$pH = \frac{4,8}{2} - \frac{1}{2}\lg 10^{-3} = 3,9$$

3.6.3. pH-ul SOLUŢIILOR DE BAZE SLABE

La dizolvarea în apă a unei baze slabe, concentraţia HO^- rezultată în urma disocierii este egală cu concentraţia moleculelor de bază rezultate, şi printr-un raţionament asemănător celui făcut la calculul concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţie de acizi slabi, se obţine relaţia:

$$[HO^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C}}{2} \tag{3.101}$$

în care K_b este constanta de bazicitate, iar C concentraţia iniţială de bază în soluţie. Neglijând termenii K_b^2 şi $-K_b$ rezultă:

$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot C} \tag{3.102}$$

Exprimând concentraţia ionilor [HO^-] în funcţie de produsul ionic al apei, obţinem:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = \sqrt{K_b \cdot C} \qquad (3.103)$$

Cologaritmăm expresia de mai sus şi obţinem:

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}lgC \qquad (3.104)$$

Dacă folosim relaţia lui Henderson în acest caz, în echilibrul:

$$\underset{\text{Bază}_2}{B} + \underset{\text{Acid}_1}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_2}{HB^+} + \underset{\text{Bază}_1}{HO^-} \qquad (3.105)$$

2 indică cuplul din care face parte baza considerată dizolvată în soluţie, iar 1 indică cuplul HOH/HO^-, adică cuplul acid-bază al apei (solvent) în care apa joacă rol de acid. Acest cuplu este la rândul său raportat la cuplul H_2O/HO^- şi deci constanta $K_{a_1} = K_w = 10^{-14}$.

Baza dizolvată fiind o bază slabă, concentraţia la echilibru [$Bază_2$] se identifică cu concentraţia C a bazei dizolvate. [$Acid_1$] = 1 deoarece reprezintă solventul în mare exces.

Relaţia Henderson devine:

$$pH = \frac{pK_w}{2} + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2}lgC \qquad (3.106)$$

$$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2}lgC \qquad (3.107)$$

în care K_a reprezintă constanta de aciditate a cuplului din care face parte baza slabă dizolvată.

Exemplu de calcul. Se va calcula pH-ul unei soluţii apoase de amoniac de concentraţie 10^{-3} mol/l:

$$\underset{\text{Bază}_2}{NH_3} + \underset{\text{Acid}_1}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_2}{NH_4^+} + \underset{\text{Bază}_1}{HO^-}$$

pK_a pentru cuplul NH_4^+/NH_3 este 9,2.

$$pH = 7 + \frac{9,2}{2} - 1,5 = 10,1$$

---

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6.4. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE ACIZI POLIPROTICI SLABI ȘI BAZE POLIACIDE

Acizi poliprotici ionizează în trepte, fiecare treaptă fiind caracterizată printr-o constantă de aciditate. Pentru calculul pH-ului se va ține seama de aciditatea corespunzătoare fiecărei trepte de ionizare, adică de valorile constantelor de disociere parțială. Atunci când $K_{a_1} >> K_{a_2}$ (raportul celor două constante este >> 10^4), pentru calculul pH-ului se va considera că aciditatea soluției este determinată numai de prima ionizare:

$$\underset{\text{Acid}_1}{H_nA} + \underset{\text{Bază}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_1}{H_{n-1}A^-} + \underset{\text{Acid}_2}{H_3O^+} \qquad (3.108)$$

Atunci când acidul este slab chiar la prima ionizare, se poate considera $[H_nA] = C$, iar:

$$[H_3O] = \sqrt{K_{a_1} \cdot C}$$
$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1} - \frac{1}{2} \lg C \qquad (3.108a)$$

În mod asemănător acizilor poliprotici se calculează pOH respectiv pH în soluții apoase de baze poliacide.

În majoritatea cazurilor nu există o diferență suficientă între constantele de ionizare parțiale și pH-ul se calculează cu ajutorul relației:

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_{b_1} + \frac{1}{2} \lg C_b \qquad (3.109)$$

3.6.5. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE AMESTECURI DE ACIZI

În cazul soluțiilor apoase de amestecuri de acizi se disting mai multe cazuri:

- amestecuri de acizi tari;
- amestecuri de acizi tari și slabi;
- amestecuri de acizi slabi.

Pentru amestecul de doi acizi tari:

$$[H_3O^+] = C_{a_1} + C_{a_2} = \sum C_a \qquad (3.110)$$
$$pH = -\lg \sum C_a \qquad (3.111)$$

adică aciditatea soluției este determinată de aciditatea totală dată de ambii acizi, fiind funcție de concentrația lor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul amestecului de acid tare şi acid slab, acidul tare, HX, retrogradează puternic ionizarea acidului slab HA prin efectul ionului comun, încât se poate considera că aciditatea soluţiei este determinată numai de acidul tare, neglijându-se astfel concentraţia ionilor $[H_3O^+]$ proveniţi prin disocierea acidului slab.

pH-ul soluţiei în acest caz se calculează utilizând formula simplificată:

$$pH = -\lg C_{a(HX)} \tag{3.112}$$

Dacă acidul slab are $K_a > 10^{-5}$, adică acidul tare nu retrogradează complet ionizarea acidului slab, se foloseşte relaţia:

$$[H_3O^+] = C_{a(HX)} + \sqrt{C_a \cdot K_{HA}} \tag{3.113}$$

Atunci când se dizolvă unul sau mai mulţi acizi slabi în apă, pH-ul va fi determinat de toţi acizii, în general, fiecare acid participând la reacţia soluţiei funcţie de constanta de aciditate şi de concentraţie.

De exemplu, pentru un amestec de acizi slabi HA_1 şi HA_2 :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{HA_1} \cdot [HA_1] + K_{HA_2} \cdot [HA_2]} = \sqrt{K_{HA_1} \cdot C_{a_1} + K_{HA_1} \cdot C_{a_1}} \tag{3.114}$$

sau

$$pH = -\lg \sqrt{\sum K_{HA} \cdot C_a} \tag{3.115}$$

3.7. HIDROLIZA SĂRURILOR

Unele săruri manifestă în soluţii apoase o reacţie acidă, altele o reacţie bazică. Aceasta se poate explica dacă se admite că ionii sării intră în reacţie cu solventul apă, producând un dezechilibru între concentraţiile celor doi ioni ai apei, atrăgând astfel apariţia caracterului acid sau bazic al soluţiei. Reacţia care se produce între ionii rezultaţi prin disocierea apei, H_3O^+, HO^- şi ionii sării se numeşte ***hidroliză***.

În urma reacţiei de hidroliză se refac cele două cupluri acid-bază prin neutralizarea cărora s-a obţinut sarea care hidrolizează, adică hidroliza este o reacţie inversă neutralizării.

Pentru ca procesul de hidroliză să aibă loc, sunt necesare două condiţii:

- solventul să autodisocieze (să fie amfoteric sau uneori să prezinte funcţie acidă sau bazică)
- sarea să conţină cel puţin un ion cu funcţie acidă sau bazică, respectiv sarea să provină de la un acid slab şi o bază tare (CH_3COONa, KCN, etc.), un acid slab şi o bază slabă ($(NH_4^+)_2S$, CH_3COONH_4, etc.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sărurile care provin de la acizi tari şi baze tari nu hidrolizează. Aceste săruri conţin ioni fără funcţii acide sau bazice (NaCl, KNO_3, $NaClO_4$,etc.).

Hidroliza este de cele mai multe ori un proces reversibil; se cunosc însă şi reacţii de hidroliză totale sau foarte mult deplasate spre dreapta.

Reacţia de hidroliză, fiind un proces reversibil, poate fi deplasată într-un sens sau altul, funcţie de scopul urmărit. Deplasarea echilibrului de hidroliză se poate face şi prin scoaterea din sistem a unui produs de reacţie, fie prin precipitare, fie prin volatilizare, fie prin neutralizare sau legarea sub forma unui compus foarte puţin disociat.

Considerăm sarea binară MA, prin dizolvarea căreia rezultă anionul A^- al acidului HA slab disociat şi cationul M^+.

Între anionii A^- şi ionii apei are loc reacţia:

$$\underset{\text{Bază}_1}{A^-} + \underset{\text{Acid}_2}{HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_1}{HA} + \underset{\text{Bază}_2}{HO^-} \qquad (3.116)$$

Dacă prin dizolvarea unei sări de acelaşi tip MA rezultă cationul M^+ al unei baze MOH, slab disociate şi anionul A^-, între cationul M^+ şi ionii rezultaţi din disocierea apei, are loc reacţia:

$$\underset{\text{Acid}_1}{M^+} + \underset{\text{Bază}_2}{HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_1}{MOH} + \underset{\text{Acid}_2}{H^+} \qquad (3.117)$$

Admiţând că atât cationul M^+, cât şi anionul A^- provin de la o bază slab disociată, respectiv de la un acid slab disociat, între aceşti ioni şi ionii apei are loc reacţia:

$$\underset{\text{Acid}_1}{M^+} + \underset{\text{Bază}_2}{A^-} + \underset{\text{Amfoter}}{HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_1}{MOH} + \underset{\text{Acid}_2}{HA} \qquad (3.118)$$

Hidroliza va fi cu atât mai puternică cu cât produşii care rezultă vor fi mai volatili, mai puţin disociaţi sau mai greu solubili, respectiv cu cât gradul de hidroliză va fi mai mare.

Gradul de hidroliză, notat cu *h*, se defineşte ca raportul dintre concentraţia sării care hidrolizează şi concentraţia sării iniţială din soluţie, deci:

$$h = \frac{\text{Numarul de molecule hidrolizate}}{\text{Numarul total de molecule dizolvate}} \qquad (3.119)$$

Aprecierea cantitativă a hidrolizei se poate face prin gradul de hidroliză, constanta de hidroliză şi pH-ul soluţiei sării respective.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.7.1. HIDROLIZA SĂRURILOR FORMATE DIN ACIZI TARI ŞI BAZE SLABE

Constanta de hidroliză. Considerând o sare din această categorie, reacţia de hidroliză care are loc:

$$MA + HOH \rightleftharpoons H^+ + A^- + MOH \qquad (3.120)$$

În echilibrul de mai sus, acidul HA este complet disociat, în timp ce hidroxidul MOH este parţial disociat, fiind un electrolit slab.

Aplicând legea acţiunii maselor la acest echilibru, se obţine:

$$K = \frac{[H^+]\cdot[A^-]\cdot[MOH]}{[MA]\cdot[HOH]} \qquad (3.121)$$

Concentraţia apei fiind foarte mare şi puţin modificată în timpul reacţiei, se consideră constantă şi se include în constanta de echilibru şi reprezintă constanta de hidroliză K_h.

Deoarece HA este un acid tare rezultă că:

$$[HA] = [H^+] = [A^-] \qquad (3.122)$$

iar MA este o sare, total disociată:

$$[MA] = [M^+] = [A^-] \qquad (3.123)$$

În acest caz constanta de hidroliză se poate scrie:

$$K_h = \frac{[H^+]\cdot[MOH]}{[M^+]} \qquad (3.124)$$

Deoarece baza MOH este parţial disociată, concentraţia la echilibru poate fi evaluată cu ajutorul constantei de bazicitate:

$$[MOH] = \frac{[M^+]\cdot[HO^-]}{K_b} \qquad (3.125)$$

Înlocuind această valoare în relaţia constantei de hidroliză şi ţinând seama că $[H^+] = \frac{K_w}{[HO^-]}$ se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_h = \frac{K_w \cdot [M^+] \cdot [HO^-]}{K_b \cdot [HO^-] \cdot [M^+]} \qquad K_h = \frac{K_w}{K_b} \tag{3.126}$$

Deci constanta de hidroliză a unei sări formate dintr-un acid tare şi o bază slabă este dată de raportul dintre produsul ionic al apei şi constanta de bazicitate a bazei slabe.

Calculul pH-ului. Admiţând că reacţia de hidroliză nu este avansată, se poate considera că [MA] nu diferă cu mult de concentraţia iniţială C_s a sării.

Astfel, constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{C_s} \tag{3.127}$$

sau:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}} \tag{3.128}$$

Cologaritmând această expresie se obţine:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_s \tag{3.129}$$

Aplicând relaţia Hendersson echilibrului de hidroliză:

$$\underset{\text{Acid}_1}{M^+} + \underset{\text{Bază}_2}{2\,H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază}_1}{MOH} + \underset{\text{Acid}_2}{H_3O^+}$$

şi

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_s} \tag{3.129a}$$

unde:

$$pK_{a_1} = 14 + pK_b$$

Gradul de hidroliză. Dizolvând C molecule gram de sare şi înlocuind valorile corespunzătoare, se obţine:

$$h = \frac{[H^+]}{C} = \frac{[MOH]}{C} \tag{3.130}$$

de unde:

$$h \cdot C = [H^+] = [MOH] \tag{3.131}$$

Deci:

$$[M^+] = C - h \cdot C = C \cdot (1 - h) \tag{3.132}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Înlocuind aceste valori în constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{h \cdot C \cdot h \cdot C}{C(1-h) \cdot} = \frac{h^2 \cdot C}{1-h} = \frac{K_w}{K_b} \qquad (3.133)$$

Dacă 1-h≈1, rezultă:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \qquad (3.134)$$

Gradul de hidroliză *h* al unei sări provenite dintr-o bază slabă şi un acid tare, variază direct proporţional cu rădăcina pătrată a produsului ionic al apei şi cum valoarea K_w creşte cu temperatura şi gradul de hidroliză creşte cu temperatura. *h* variază invers proporţional cu rădăcina pătrată din constanta de bazicitate, cu cât baza este mai slabă, cu atât hidroliza este mai accentuată. *h* variază de asemenea invers proporţional cu rădăcina pătrată din concentraţia sării; în soluţii mai diluate hidroliza este mai accentuată.

3.7.2. HIDROLIZA SĂRURILOR FORMATE DIN BAZE TARI ŞI ACIZI SLABI

Constanta de hidroliză. Reacţia de hidroliză a unei sări binare MA (de tip CH_3COONa) poate fi reprezentată:

$$MA + HOH \rightleftharpoons HA + M^+ + HO^- \qquad (3.135)$$

Hidroxidul MOH este practic complet disociat, fiind o bază tare, iar acidul HA este parţial disociat, caracterul soluţiei va fi alcalin.

Aplicând şi în cazul echilibrelor de mai sus legea acţiunii maselor:

$$K = \frac{[HA] \cdot [M^+] \cdot [HO^-]}{[MA] \cdot [HOH]} \qquad (3.136)$$

Deoarece MOH este o bază tare:

$$[MOH] = [M^+] = [HO^-] \qquad (3.137)$$

iar sarea MA este total disociată.

În acest caz, constanta de hidroliză devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_h = \frac{[HA]\cdot[HO^-]}{[A^-]} \tag{3.138}$$

Concentraţia acidului [HA] slab disociat se va exprima în funcţie de constanta de aciditate:

$$[HA] = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{K_a} \tag{3.139}$$

Constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{[H^+]\cdot[A^-]\cdot K_w}{K_a\cdot[H^+]\cdot[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \tag{3.140}$$

Constanta de hidroliză este deci dată de raportul dintre produsul ionic al apei şi constanta de aciditate al acidului slab.

Calculul pH-ului. Concentraţia sării MA este aproximativ egală cu concentraţia iniţială a sării.

Valoarea constantei de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HO^-]^2}{C} \tag{3.141}$$

Înlocuind valoarea constantei de hidroliză, obţinem:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[HO^-]^2}{C} \tag{3.142}$$

Exprimând concentraţia ionilor HO^- în funcţie de K_w :

$$\frac{K_w^2}{[H^+]^2\cdot C} = \frac{K_w}{K_a} \tag{3.143}$$

Deci:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a\cdot K_w}{C}} \tag{3.144}$$

Cologaritmând expresia de mai sus, rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_s \qquad (3.145)$$

Cu relația Henderson se obține:

$$\underset{\text{Bază}_2}{A^-} + \underset{\text{Acid}_1}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_2}{HA} + \underset{\text{Bază}_1}{HO^-}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{a_2} + \frac{1}{2}\lg C_s$$

Gradul de hidroliză. Asemănător cazului precedent, în cazul hidrolizei unei sări care provine de la o bază tare și un acid slab, avem:

$$[HA] = [HO^-] = h \cdot C \qquad (3.146)$$

și

$$[A^-] = C - h \cdot C = C(1-h) \qquad (3.147)$$

Constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C^2}{C(1-h)} = \frac{h^2 \cdot C}{1-h} \qquad (3.148)$$

Înlocuind valoarea constantei de hidroliză $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ și dacă h<<1, înseamnă că:

$$1 - h \approx 1 \qquad (3.149)$$

de unde rezultă:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_s}} \qquad (3.150)$$

Și în acest caz, gradul de hidroliză depinde de temperatură prin intermediul K_w, de tăria acidului slab (K_a) și de concentrația sării.

3.7.3. HIDROLIZA SĂRURILOR FORMATE DIN ACIZI SLABI ȘI BAZE SLABE

Constanta de hidroliză. Reacția de hidroliză în cazul unei astfel de sări (de tip KCN) este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M^+ + A^- + HOH \rightleftharpoons HA + MOH \qquad (3.151)$$

Constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA]\cdot[MOH]}{[M^+]\cdot[A^-]} \qquad (3.152)$$

Înlocuind şi în acest caz concentraţiile [HA] şi [MOH] în funcţie de constanta de aciditate şi constanta de bazicitate:

$$[HA] = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{K_a} \qquad (3.153)$$

$$[MOH] = \frac{[M^+]\cdot[HO^-]}{K_b} \qquad (3.154)$$

$$K_h = \frac{[A^-]\cdot[M^+]\cdot[HO^-]\cdot[H^+]}{K_a\cdot K_b\cdot[M^+]\cdot[A^-]} = \frac{K_w}{K_a\cdot K_b} \qquad (3.155)$$

Deci constanta de hidroliză a unei sări rezultate dintr-un acid slab şi o bază slabă este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei şi produsul constantelor de aciditate şi respectiv bazicitate.

Calculul pH-ului. Din reacţia de hidroliză a unei sări care provine dintr-o bază slabă şi un acid slab, rezultă concentraţii egale de acid slab HA, cât şi de bază slabă MOH.

De asemenea se consideră că după reacţia de hidroliză concentraţia sării MA nu este diferită de concentraţia iniţială.

$$[MA] = C_s = [M^+] = [A^-] \qquad (3.156)$$

În aceste condiţii, constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{[HA]^2}{C^2} = \frac{[MOH]^2}{C^2} = \frac{K_w}{K_a\cdot K_b} \qquad (3.157)$$

Din expresia constantei de aciditate a acidului HA se poate deduce concentraţia ionilor de hidrogen:

$$[H^+] = \frac{K_a\cdot[HA]}{[A^-]} \qquad (3.158)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Înlocuind această valoare în relaţia constantei de hidroliză

$$K_h = \frac{[H]^2 \cdot [A^-]^2}{K_a^2 \cdot C^2} \tag{3.159}$$

Înlocuind $[A^-]$ cu valoarea concentraţiei de sare:

$$\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} \tag{3.160}$$

De unde concentraţia ionilor de hidrogen:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \tag{3.161}$$

Cologaritmând relaţia:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}\lg K_a + \frac{1}{2}\lg K_b \tag{3.162}$$

Concentraţia ionilor de hidrogen în cazul hidrolizei unei sări provenite de la un acid slab şi o bază slabă este independentă de concentraţia sării dizolvate şi depinde de valoarea constantelor de aciditate, respectiv de bazicitate a electroliţilor slabi.

Gradul de hidroliză. Pentru calcularea gradului de hidroliză al reacţiei dintre sarea ce provine de la o bază slabă şi un acid slab şi apă, se ţine seama de faptul:

$$[HA] = [MOH] = h \cdot C \tag{3.163}$$

iar

$$[M^+] = [A^-] = C - h \cdot C \tag{3.164}$$

Înlocuind în relaţia constantei de hidroliză rezultă:

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C^2}{C^2 \cdot (1-h)^2} = \frac{h^2}{(1-h)^2} \tag{3.165}$$

Hidroliza acestor săruri este mai puternică şi nu se mai poate aproxima $1 - h \approx 1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoarea gradului de hidroliză devine:

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1+\sqrt{K_h}} \qquad (3.166)$$

Cum $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$, rezultă că gradul de hidroliză nu depinde de concentraţia sării.

3.7.4. HIDROLIZA SĂRURILOR NEUTRE DE TIP Na_mA

Din această categorie de săruri amintim Na_2CO_3 şi Na_3PO_4. În soluţie apoasă sărurile sunt total disociate în ioni:

$$Na_mA \longrightarrow m\,Na^+ + A^{m-}$$

iar anionul A^{m-} hidrolizează în trepte:

$$\begin{aligned}
&A^{m-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{(m-1)-} + HO^-\\
&HA^{(m-1)-} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^{(m-2)-} + HO^-\\
&\cdots\qquad\qquad\cdots\\
&\cdots\qquad\qquad\cdots\\
&\cdots\qquad\qquad\cdots\\
&\hline\\
&H_{m-1}A^- + H_2O \rightleftharpoons H_mA + HO^-
\end{aligned} \qquad (3.167)$$

Fiecare echilibru este caracterizat prin constantele de hidroliză $K_{h_1}, K_{h_2}, \ldots, K_{h_m}$. Hidroliza cea mai puternică este în prima treaptă. Constantele de hidroliză, gradul de hidroliză şi pH-ul se calculează asemănator ca în cazul hidrolizei sărurilor de tip NaA şi au următoarele relaţii:

$$K_{h_1} = \frac{K_m}{K_{a_m}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{a_m} + \frac{1}{2}\lg C \qquad (3.168)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{h_1}}{C}}$$

Relaţiile sunt mai puţin exacte datorită hidrolizei mai puternice (deci $1 - h \neq 1$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.7.5. HIDROLIZA SOLUȚIILOR APOASE DE SĂRURI ACIDE

Sărurile, electroliți tari, în soluții apoase ionizează total conform echilibrului:

$$MHA \longrightarrow M^+ + HA^- \qquad (3.169)$$

ionul HA^- funcționând ca un acid slab:

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{2-} \qquad (3.170)$$

Acest ion manifestă însă și caracter bazic, acceptând un proton pentru a trece în acidul H_2A:

$$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A \qquad (3.171)$$

Concentrația ionului A^{2-} este dată de:

$$[A^{2-}] = [HA^-] + [H_2A] \qquad (3.172)$$

sau:

$$[A^{2-}] = [H_3O^+] + [H_2A] \qquad (3.173)$$

Înlocuind în relația (3.173) valorile $[A^{2-}]$ și $[H_2A]$ cu valorile calculate din constantele parțiale K_{a_1} și K_{a_2} se obține:

$$\frac{K_{a_2} \cdot [HA^-]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] + \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{K_{a_1}} \qquad (3.174)$$

sau:

$$[H_3O^+]^2 \cdot \left(K_{a_1} + [HA^-]\right) = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [HA^-] \qquad (3.175)$$

Sarea fiind complet ionizată și aciditatea HA^- slabă, se poate considera $[HA^-] = C_s$ și înlocuind în relația (3.175) se obține:

$$[H_3O^+]^2 \cdot \left(K_{a_1} + C_s\right) = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot C_s \qquad (3.176)$$

de unde:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot C_s}{K_{a_1} + C_s}} \qquad (3.177)$$

Dacă valoarea lui K_{a_1} este mică față de concentrația sării, valoarea $\left(K_{a_1} + C_s\right)$ se poate considera sensibil egală cu C_s și:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \tag{3.178}$$

sau:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} \tag{3.179}$$

Valoarea pH-ului depinde de mărimea celor două constante de aciditate K_{a_1} şi K_{a_2}.

Cu relaţia Henderson aplicată echilibrului:

$$\underset{\text{Bază}_2}{HA^-} + \underset{\text{Acid}_1}{HA^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}_2}{H_2A} + \underset{\text{Bază}_1}{A^{2-}}$$

pH-ul soluţiei sărurilor acide se calculează după relaţia:

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a_2} + \frac{1}{2}\lg\frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1]}$$

Ţinând seama de constantele de aciditate ale acidului H_2A şi că $[\text{Baza}_2]=[\text{Acid}_1]$, rezultă:

$$pH = \frac{1}{2}pK_1 + \frac{1}{2}pK_2 \tag{3.179a}$$

3.7.6. Aplicaţii ale hidrolizei în analiză

Fenomenul de hidroliză este întâlnit în analiză, uneori fiind dorit, alteori stânjenind operaţiile analitice.

Astfel, la precipitarea cationilor din grupa a II-a analitică reactivul de grupă, carbonatul de amoniu, la concentraţie 0,1 mol l^{-1} atinge un grad de hidroliză 0,74, iar sulfura de amoniu pentru grupa a III-a pentru aceeaşi concentraţie, de ≈1.

Reacţiile de hidroliză care se produc pentru cei doi reactivi în prima treaptă, sunt:

$$(NH_4)_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_3 + H_2O \tag{3.180}$$

$$(NH_4)_2S + HOH \rightleftharpoons NH_4HS + NH_3 + H_2O \tag{3.181}$$

Deoarece carbonaţii acizi şi sulfurile acide ale ionilor metalelor grele sunt compuşi uşor solubili, trebuie prevenită reacţia de hidroliză şi precipitarea ionilor grupei a II-a şi a III-a se realizează în soluţii amoniacale, când rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$HCO_3^- + NH_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + NH_4^+ \quad (3.182)$$
$$HS^- + NH_3 \rightleftharpoons S^{2-} + NH_4^+ \quad (3.183)$$

când se pot precipita carbonații neutri și sulfurile neutre. Pentru unii ioni (de exemplu: Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}) reacțiile de hidroliză servesc drept reacții de identificare, deoarece sărurile acestor ioni în reacție cu apa conduc la compuși greu solubili:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2\,HCl \quad (3.184)$$
$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2\,HCl \quad (3.185)$$

Compușii rezultați BiOCl și SbOCl sunt greu solubili.

Hidroliza este folosită pentru obținerea unor reactivi, în mediu de reacție, utilizați la precipitarea unor cationi:

$$CH_3-C(=S)-NH_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-OH + H_2S + NH_3$$

$$H_2S + M^{2+} \longrightarrow MS + 2\,H^+$$

$$(CH_3)_2SO_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2\,CH_3OH$$

$$Ba^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,H^+$$

3.8. Soluții Tampon

În multe soluții, când se adaugă un acid sau o bază tare, pH-ul se schimbă foarte puțin. Aceste soluții care au tendința să reziste la schimbarea pH-ului, sunt numite ***soluții tampon***.

Soluțiile tampon au o mare importanță. Astfel pentru a decurge în mod adecvat, multe procese fiziologice necesită un pH fix, adeseori, domeniul în care poate varia pH-ul este foarte strâmt. Pentru a se menține acest pH, natura a introdus în sistem substanțe tampon. În mod frecvent componente ale acestora sunt utilizate de către chimiști și biochimiști în laborator. În cadrul chimiei experimentale este esențial să se păstreze controlul pH-ului.

Este necesar să fie înțelese condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o soluție tampon.

3.8.1. Mecanismul de funcționare al sistemelor tampon

Cel mai important tip de soluție tampon este realizat prin dizolvarea în apă a unui acid slab și a uneia dintre sărurile sale sau prin dizolvarea în apă a unei baze slabe și a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

uneia dintre sărurile sale. De exemplu, să considerăm întâi cazul în care ionizarea are loc conform ecuației:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O + A^- \qquad (3.186)$$

Dacă se adaugă sarea acidului slab, NaA, atunci concentrația ionilor H_3O^+ va scădea, conform principiului lui Le Chatelier, aceasta înseamnă că echilibrul se deplasează spre stânga.

Dacă în soluție se adaugă un acid tare, atunci are loc asocierea cu anionul A^-, existând o mare rezervă de anionul A^-, se observă numai o mică schimbare a pH-ului. Atunci când în soluție se adaugă o bază tare, are loc neutralizarea ionului hidroniu din echilibrul (3.186).

Un tampon realizat dintr-o bază slabă MOH și sarea bazei slabe cu un acid tare (MCl) poate fi scris în mod analog:

$$MOH + HOH \rightleftharpoons M^+ \cdot H_2O + HO^- \qquad (3.187)$$

Pe măsură ce se adaugă ioni hidroniu, ei sunt neutralizați de ionii HO^-, dacă se adaugă o bază tare aceștia sunt consumați și prin reacția cu M^+ se va forma o bază slab nedisociată.

Astfel, prin adăugarea unui electrolit tare (acid sau bază) sistemul tampon acționează printr-o componentă, neutralizând ionii H_3O^+ sau HO^- cu transformarea în componenta conjugată.

Considerăm un amestec tampon format din CH_3COOH - CH_3COONa la care se adaugă HCl, acesta va reacționa cu baza din sistem, ionul acetat, formând acid acetic, care se adaugă la concentrația inițială:

$$CH_3COO^- + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + Cl^- \qquad (3.188)$$

Atunci când se adaugă un hidroxid alcalin, acesta va intra în reacție cu acidul acetic, când se formează acetat alcalin care se adaugă cantității inițiale, neutralizându-se bazicitatea electrolitului tare:

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O \qquad (3.189)$$

Ionii Cl^- și Na^+ fiind neutri nu influențează reacția.

3.8.2. pH-ul SOLUȚIILOR TAMPON

Se consideră cazul general al unui amestec tampon format dintr-un acid slab și sarea sa. Acidul slab, ionizează, disocierea fiind influențată de prezența sării, care prin ionul comun o retrogradează:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (3.190)$$

echilibru caracterizat de constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \qquad (3.191)$$

Din expresia constantei de aciditate rezultă concentrația ionilor de hidrogen, respectiv pH-ul:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

și

$$pH = pK_a + \lg\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (3.191)$$

sau:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Baza conjugata}]}{[\text{Acid}]} \qquad (3.192)$$

Relația de mai sus este frecvent utilizată, dar este limitată la acizi slabi și sarea lor să fie complet ionizată.

pH-ul soluției tampon depinde de raportul concentrațiilor celor două componente. Temperatura nu influențează pH-ul sistemelor formate din acizi slabi și sărurile lor; în schimb, în cazul soluțiilor formate dintr-o bază slabă și sarea corespunzătoare, pH-ul este influențat de temperatură, deoarece în formula de calcul intervine K_w, care este dependent de temperatură. Astfel, pentru tamponul NH_3/NH_4^+ valoarea pH-ului este dată de relația:

$$pH = 14 - pK_b + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 14 - pK_b + \lg\frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]} \qquad (3.193)$$

sau:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]}$$

deoarece

$$pK_a = 14 - pK_b$$

3.8.3. CAPACITATEA TAMPON

Puterea de rezistență a unui amestec tampon la adăugarea de acizi sau baze tari, menținând pH-ul aproape constant, constituie **capacitatea tampon**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cea mai bună capacitate tampon o au soluțiile în care cele două componente sunt de concentrații egale, adică raportul concentrațiilor este egal cu unitatea.

În aceste cazuri:

$$pH = pK_a$$

pentru amestecuri HA/NaA, și

$$pH = pK_w - pK_b = pK_a$$

pentru amestecuri bază slabă - sarea bazei slabe. O bună capacitate de tamponare o prezintă și tampoanele ale căror raport între concentrațiile componentelor este cuprinsă între 10^{-2} și 10^{2}.

Pentru aceste limite:

$$pH = pK_a \pm 2$$

pentru tampoane acizi slabi și sărurile lor și

$$pH = pK_w - pK_b \pm 2 = pK_a \pm 2$$

pentru tampoanele baze slabe și sărurile bazelor slabe.

În afara acestor limite capacitatea tampon este foarte slabă.

3.8.4. INDICELE DE TAMPONARE

O măsură a capacității de tamponare este cantitatea de acid sau bază tare necesară pentru a schimba valoarea pH-ului cu anumite mărimi. Cu cât această cantitate este mai mare cu atât tamponul este mai bun, are o capacitate de tamponare mai ridicată.

Van Slyke a introdus noțiunea de indice de tamponare, care reprezintă variația pH-ului la adăugarea unei cantități de acid sau bază tare:

$$\beta = \frac{dm}{dpH} \qquad (3.194)$$

unde: dm este numărul de echivalenți de acid tare sau bază tare adăugat,

dpH variația de pH la adăugare de acid sau bază tare.

În figura 3.1. se reprezintă variația indicelui de tamponare cu pH-ul pentru sistemul tampon format din CH_3COOH - CH_3COONa 0,1 M.

Indicele de tamponare minim este când tamponul este format dintr-un singur component, acid acetic (pH=2,87) sau acetat de sodiu (pH=8,87).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

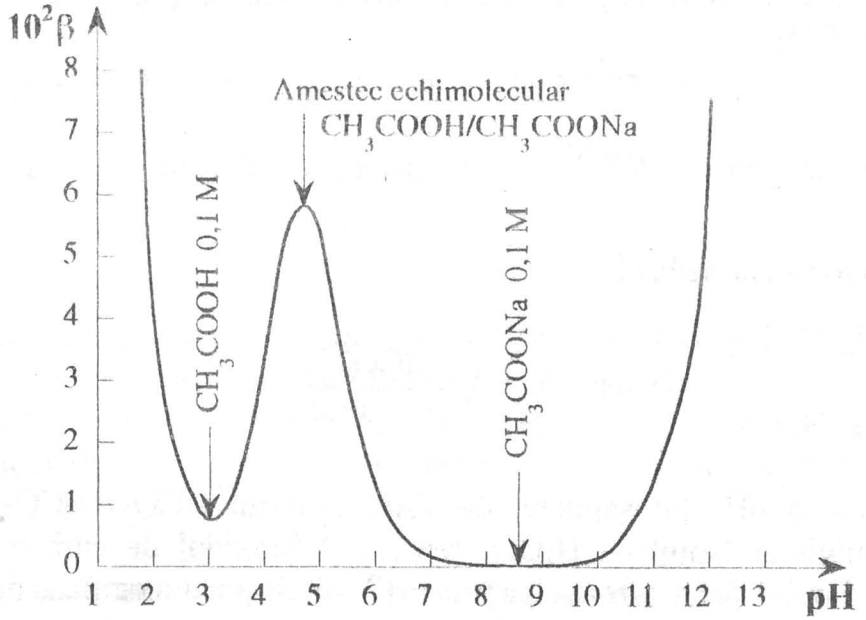


Fig. 3.1. Indicele tampon pentru un sistem CH_3COOH / CH_3COONa 0,1 M funcţie de pH.

Acest tampon are un indice de tamponare maxim, când cele două componente sunt în concentraţii echimoleculare adică $pH=pK_a$. O soluţie formată numai din acid acetic are indicele de tamponare $8{,}30\cdot10^{-3}$, pe când o soluţie tampon formată numai din acetat de sodiu are $\beta=3{,}5\cdot10^{-5}$.

3.8.5. Sisteme fiziologice

Cele mai importante sisteme fiziologice tampon se găsesc în organismele vii. Astfel, în mod normal la om pH-ul sângelui se menţine aproximativ constant la valoarea $pH=7{,}40\pm0{,}05$.

Sistemele tampon la nivelul sângelui sunt: H_2CO_3 -$NaHCO_3$; $NaHPO_4$ - Na_2PO_4; hemoglobină acidă (HbH) - hemoglobinat de K (HbK); proteină acidă - proteinat de sodiu. Cele mai importante sisteme tampon sunt carbonaţii şi fosfaţii. Din punct de vedere fiziologic, sistemul tampon HCO_3^-/H_2CO_3 prezintă o deosebită importanţă deoarece prin intermediul lui se efectuează transportul de CO_2 în sânge.

În cursul unor procese metabolice normale glucidele şi grăsimile se oxidează practic complet la bioxid de carbon şi apă constituind astfel sursa majoră de energie a organismului. Bioxidul de carbon format se dizolvă în apă şi apoi difuzează prin plasmă în eritrocite unde cu apa în prezenţa unei enzime (anhidraza carbonică) trece practic total în H_2CO_3 a cărui constantă în prima treaptă de ionizare este $pK_{a_1} = 6{,}1$.

$$CO_2 + H_2O \underset{}{\overset{\text{enzima}}{\rightleftharpoons}} H_2CO_3 \qquad (3.195)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Determinarea clinică a pH-ului sângelui se limitează la raportul HCO_3^-/H_2CO_3 rezultat din prima ionizare a H_2CO_3:

$$[H_3O^+] = K_{a_1} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \tag{3.196}$$

din relația Henderson - Hasselbach:

$$pH = 6,1 + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \tag{3.197}$$

Pentru valoarea pH-ului sângelui de 7,40, raportul HCO_3^-/H_2CO_3 este de circa 11,20. Trebuie subliniat faptul că H_2CO_3 reprezintă bioxidul de carbon dizolvat și că volumul total de gaz în sânge este direct proporțional cu presiunea parțială a gazului din sânge, precum și cu coeficientul său de solubilitate.

Coeficientul de solubilitate al CO_2 în plasma sanguină la 38°C și la o presiune de 760 mm Hg este de 0,51 ml CO_2.

Luând în considerare proprietățile gazelor la 38°C valoarea pH-ului este:

$$pH = 6,10 + \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{0,03 \cdot P_{CO_2}} \tag{3.198}$$

unde:

$C_{HCO_3^-}$ este concentrația milimolară

P_{CO_2} este presiunea parțială a CO_2 în sânge.

În condiții normale, când pH-ul sângelui este 7,40, pCO_2 este 40 mmHg.

În eritrocite se găsesc două sisteme acido-bazice: oxihemoglobina ($HHemO_2$) și hemoglobina (HHem).

$$HHemO_2 \rightleftharpoons H^+ + HemO_2^- \qquad pK_a=6,68$$

$$HHem \rightleftharpoons H^+ + Hem^- \qquad pK_a=7,93$$

Dintre acestea în special Hem^- exercită o acțiune de tamponare asupra acidului carbonic:

$$Hem^- + H_2CO_3 \rightleftharpoons HHem + HCO_3^- \tag{3.199}$$

Astfel, cantitatea de CO_2 produsă de țesuturi este transformată la nivelul eritrocitelor în HCO_3^-.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ionii HCO_3^- transportaţi de sânge ajung în plămâni unde hemoglobina este oxigenată la oxihemoglobină:

$$HHem + O_2 \rightleftharpoons HHemO_2 \rightleftharpoons H^+ + HemO_2^- \qquad (3.200)$$

iar ionii de hidrogen proveniţi din ionizarea oxihemoglobinei protonează HCO_3^- :

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Acidul carbonic format se descompune sub acţiunea enzimei anhidrază carbonică în CO_2 şi apă care se elimină prin plămâni în procesul respiraţiei.

În procesele metabolice orice dereglare a acestor mecanisme are ca efect o dereglare a diferitelor procese biochimice cu consecinţe uneori vitale asupra vieţii organismelor vii.

3.9. Distribuţia Diferitelor Specii În Funcţie De pH. Diagrame De Distribuţie.

Echilibrul acid - bază conjugată în cazul electroliţilor slabi este influenţat de valoarea pH-ului mediului, încât concentraţia fiecărei forme moleculare, ionizate, depind de reacţia mediului.

Se consideră un acid monoprotic slab, care în soluţie apoasă ionizează după reacţia:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad (3.201)$$

caracterizat de constanta de aciditate K_a:

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}$$

notând cu C_a concentraţia totală (analitică) a acidului HA se poate scrie:

$$C_a = [A^-] + [HA] \qquad (3.202)$$

relaţia este valabilă, oricare ar fi pH-ul soluţiei.

Ţinând seama de expresia constantei de aciditate K_a relaţia (3.202) devine:

$$C_a = [A^-] + \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{K_a}$$

$$C_a = [HA] + \frac{K_a\cdot[HA]}{[H_3O^+]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concentraţiile la echilibru ale bazei $[A^-]$ şi acidului [HA] nedisociat sunt:

$$[A^-] = C_a \cdot \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{3.203}$$

şi

$$[HA] = C_a \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{3.204}$$

Gradul de formare α (fracţia) în soluţie a uneia din speciile chimice care rezultă la dizolvarea acidului este raportul dintre concentraţia speciei la echilibru şi suma concentraţiilor la echilibru ale speciilor care apar la dizolvarea acidului (concentraţia totală).

Gradul de formare pentru acidul monoprotic sunt α_1 şi α_0 :

$$\alpha_1 = \frac{[HA]}{C_a} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{3.205}$$

şi

$$\alpha_0 = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{3.206}$$

Asemănător pot fi calculate concentraţiile la echilibru ale poliacizilor.

În cazul acidului fosforic echilibrele de ionizare sunt:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7{,}5 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = \frac{[H_3O^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$$

Concentraţia totală a acidului fosforic este:

$$C_{H_3PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \tag{3.207}$$

Concentraţiile speciilor prezente în soluţie sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a_3} \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a_2} \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a_1} \cdot [H_3PO_4]}{[H_3O^+]}$$

Concentrațiile speciilor $[PO_4^{3-}]$ și $[HPO_4^{2-}]$ în funcție de H_3PO_4 vor fi:

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3}$$

Astfel determinarea speciei H_3PO_4 din soluție se obține:

$$C_{H_3PO_4} = [H_3PO_4] + \frac{K_{a_1}[H_3PO_4]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3}$$

și concentrația speciei $[H_3PO_4]$ este:

$$[H_3PO_4] = C_{H_3PO_4} \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$$

iar gradul de formare α_3 este:

$$\alpha_3 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.208)$$

Similar se calculează concentrațiile celorlalte specii și gradele de formare corespunzătoare:

$$[H_2PO_4^-] = C_{H_3PO_4} \frac{K_{a_1}[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{K_{a_1}[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.209)$$

$$[HPO_4^{2-}] = C_{H_3PO_4} \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.210)$$

$$[PO_4^{3-}] = C_{H_3PO_4} \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.211)$$

Suma gradelor de formare este:

$$\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$$

Prin reprezentarea grafică a gradelor de formare în funcţie de pH se obţin diagramele α_{II} -pH pentru acidul fosforic din figura 3.2.

Din diagramă se desprinde prezenţa a patru specii în funcţie de pH.

O astfel de diagramă permite stabilirea domeniilor în care sunt prezente diferitele specii în funcţie de pH şi alegerea cea mai bună pentru prepararea soluţiilor tampon. Astfel, la pH=2±1 se pot prepara soluţii tampon în care sunt speciile H_3PO_4 şi $H_2PO_4^-$ amestecul $H_2PO_4^-$ şi HPO_4^{2-} la pH=7,1±1 şi amestecul HPO_4^{2-} şi PO_4^{3-} la un pH=12,3±1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

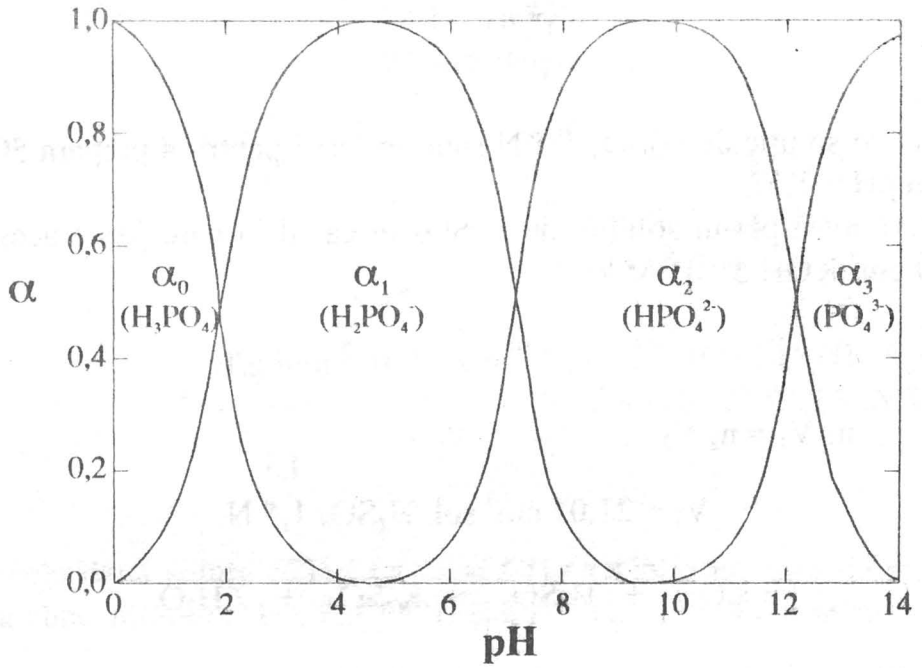


Fig. 3.2. Speciile fracţiilor H_3PO_4 funcţie de pH. Diagramele α_H-pH pentru H_3PO_4.

3.10 PROBLEME

1. Să se afle pH-ul unei soluţii de NaOH 10^{-4} M şi al unei soluţii de NaOH 10^{-8} M.
   Rezolvare:

- pOH=-lg10^{-4} pOH=4,00 pH=14-pOH=10,00
- În cazul soluţiei de NaOH 10^{-8} M trebuie să se ţină seama de $[HO^-]$ rezultată prin disocierea apei:

$$[HO^-]_{total} = [HO^-]_{NaOH} + [HO^-]_{H_2O}$$

$$[HO^-]_{total} = 10^{-8} + 10^{-7} = 10^{-7}(10^{-1} + 1) = 1{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ mol } l^{-1}$$

$$pOH = 7 - \lg 1{,}1 \qquad pOH = 6{,}96$$

$$pH = 7{,}04$$

2. Care este pH-ul unei soluţii de NH_3 25% (ρ=0,8 g/cm^3)?
Se dă $K_b=2\cdot10^{-5}$; $M_{NH_3}=17$.

Rezolvare:

$$m_s = 0{,}8 \cdot 1000 = 800 \text{ g soluţie } NH_3$$

$$m_d = \frac{25 \cdot 800}{100} = 200 \text{ g } NH_3 \qquad [NH_3] = \frac{200}{17} = 11{,}76 \text{ mol / L}$$

Concentraţia ionilor oxidril:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[HO^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 11,76} = 1,53 \cdot 10^{-2}$$

$$pOH = 1,82$$

$$pH = 12,18$$

3. Câți cm^3 dintr-o soluție de H_2SO_4 1,5 N sunt necesari pentru a prepara 500 cm^3 soluție de H_2SO_4 cu pH = 1,5?

Ce valoare va avea pH-ul soluției de H_2SO_4 în cazul în care peste această soluție se adaugă 500 cm^3 KOH $5 \cdot 10^{-2}$ M ?

Rezolvare:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,50} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ ioni g/L}$$

$$n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2 \qquad V_1 = \frac{500 \cdot 3,16 \cdot 10^{-2}}{1,5}$$

$$V_1 = 21,07 \text{ cm}^3 \text{ sol. } H_2SO_4 \text{ 1,5 N}$$

$$2\,KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Concentrația ionilor HO^- rămasă nereacționată cu H_2SO_4 este:

$$[HO^-] = \frac{500 \cdot 5 \cdot 10^{-2} - 500 \cdot 3,16 \cdot 10^{-2}}{500 + 500} = \frac{500}{1000} \cdot 10^{-2} \cdot (5 - 3,16) = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pOH = 2,04 \; ; \qquad pH = 11,96$$

4. Se dizolvă 0,8500 g NH_3 în 1000 cm^3 soluție. Se cere:
   a) pH-ul soluției
   b) Câte grame de NH_4Cl trebuie să se adauge soluției pentru ca pH-ul să devină egal cu 9,00 ?

Se dau: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{NH_3} = 17$; $M_{NH_4Cl} = 53,5$.

Rezolvare:

a) $$[NH_3] = \frac{0,8500}{17 \cdot 0,1} \qquad [NH_3] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerăm echilibrul:

$$\underset{\text{Bază}_1}{NH_3} + \underset{\text{Acid}_1}{H_2O} = \underset{\text{Acid}_2}{NH_4^+} + \underset{\text{Bază}_2}{HO^-}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{NH_4^+} + \frac{1}{2} \lg[NH_3] \qquad pK_b = 4,70$$

$$pK_a = 14 - 4,70 = 9,30$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 9,3 + \frac{1}{2} \cdot \lg 5 \cdot 10^{-1}$$

$$pH = 11,65 - 0,15 = 11,50$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Cantitatea de NH_4Cl se determină ținând seama că amestecul este o soluție tampon al cărui pH este dat de relația:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[Baza]}{[Acid\ conjugat]}$$

$$pH = pK_a + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \qquad 9{,}00 = 9{,}3 + \lg\frac{0{,}5}{[NH_4^+]}$$

$$0{,}30 - 0{,}30 = -\lg[NH_4^+]$$

$$[NH_4^+] = 1\ mol\ L^{-1}$$

$$g_{NH_4Cl} = 53{,}5 \cdot 0{,}1 = 5{,}35$$

5. Ce pH are o soluție obținută prin amestecarea a 10 ml soluție CH_3COOH 10^{-1} M cu 20 ml soluție CH_3COONa 10^{-1} M ?

Se dă : $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

Deoarece cele două soluții (CH_3COOH și CH_3COONa) nu sunt de volume egale, pentru calcularea concentrațiilor de CH_3COOH și CH_3COONa trebuie să se țină seama de volumul total.

Astfel, pentru CH_3COOH:

$$n_i\ v_i = n_f\ v_f \qquad n_f = \frac{10^{-1} \cdot 10}{30} = 3{,}3 \cdot 10^{-2}\ mol/L$$

pentru CH_3COONa:

$$n_f = \frac{10 \cdot 20}{30} = 6{,}6 \cdot 10^{-2}\ mol/L$$

Valoarea de pH este dată de relația:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]}$$

$$pH = 4{,}76 + \lg\frac{6{,}6 \cdot 10^{-2}}{3{,}3 \cdot 10^{-2}} \qquad pH = 5{,}06$$

6. Câte grame de CH_3COONa trebuie să se adauge la 200 ml soluție de CH_3COOH 10^{-1} M, pentru ca pH-ul soluției să fie 4,70 ?

Se dau: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{CH_3COONa} = 82$.

Rezolvare:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]}$$

$$4{,}7 = 4{,}7 + \lg\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \qquad [CH_3COONa] = 10^{-1}\ M$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$g_{CH_3COONa} = 10^{-1} \cdot 82 \cdot 0,2 = 1,64$$

7. Ce cantitate de NaH_2PO_4 şi de Na_2HPO_4 trebuie să se amestece pentru a prepara 1 l de soluţie tampon cu pH = 7,45, dacă tăria ionică este 0,10 ?

Se dă: $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,78 \cdot 10^{-12}$;

$M_{Na_2HPO_4} = 142$; $M_{NaH_2PO_4} = 120$.

Rezolvare:

Notăm: $x = [Na_2HPO_4]$

$y = [NaH_2PO_4]$

Pentru amestecul $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, tăria ionică va fi:

$$\mu = \frac{1}{2}\left(2 \cdot 1^2 \cdot x + 2^2 \cdot x + 1^2 \cdot y + 1^2 \cdot y\right) = 0,100$$

$$\mu = 3x + y = 0,100$$

Din relaţia lui Henderson:

$$pH = pK_{a_2} + \lg\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \qquad pK_{a_2} = 7,21$$

$$7,45 = 7,21 + \lg\frac{x}{y} \qquad \frac{x}{y} = 10^{0,24} \qquad x = 1,74y$$

Obţinem sistemul de ecuaţii:

$$3x + y = 0,100 \qquad x = 0,0280 \text{ M}$$
$$x = 1,74y \qquad y = 0,0161 \text{ M}$$

$$g_{Na_2HPO_4} = 0,0280 \cdot 142 = 3,9760 \text{ g}$$
$$g_{NaH_2PO_4} = 0,0161 \cdot 120 = 1,9320 \text{ g}$$

8. Să se arate cum se modifică pH-ul următoarelor soluţii la adăugarea a 0,1 moli HCl sau 0,1 moli NaOH:

a) 1l apă distilată;
b) 1l soluţie CH_3COOH 1 M;
c) 1l soluţie CH_3COONa 1 M.

Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

a) pH-ul iniţial este 7,00.

În cazul în care se adaugă 0,1 moli HCl, pH-ul soluţiei devine:

$$pH = 1,00$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli NaOH, pH-ul soluţiei devine:

$$pOH = 1 \qquad pH = 13$$

b) Iniţial în soluţie avem CH_3COOH, pH-ul este dat de relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4{,}47 \cdot 10^{-3} \qquad pH = 2{,}35$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli HCl, putem neglija concentrația H_3O^+ proveniți din CH_3COOH, atunci:

$$pH = 1{,}00$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli NaOH, avem o soluție tampon:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]_{nereactionat}}$$

$$pH = 4{,}70 + \lg \frac{0{,}1}{0{,}9} \qquad pH = 3{,}75$$

c) Inițial în soluție avem CH_3COONa al cărui pH se calculează astfel:

$$\underset{baza_2}{CH_3COO^-} + \underset{acid_1}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{acid_2}{CH_3COOH} + \underset{baza_1}{HO^-}$$

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[baza_2]}{[acid_1]}$$

$$pH = 7 + 2{,}35 = 9{,}35$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli HCl, obținem o soluție tampon CH_3COOH/CH_3COONa:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[baza]_{nereactionata}}{[acid]}$$

$$pH = 4{,}7 + \lg \frac{0{,}9}{0{,}1} \qquad pH = 5{,}65$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli NaOH

$$[HO^-] = 10^{-1} \qquad pOH = 1{,}00 \qquad pH = 13$$

9. Concentrația totală de fosfat dintr-o probă de sânge este de $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. Dacă pH-ul probei de sânge este 7,45, care sunt concentrațiile de $H_2PO_4^-$ și de HPO_4^{2-} din sânge ?

Se da: $K_{a_1} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1{,}78 \cdot 10^{-12}$.

Rezolvare:

Notăm: $x = [H_2PO_4^-]$

$y = [HPO_4^{2-}]$ $\qquad x + y = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$7{,}45 = 7{,}21 + \lg \frac{x}{y} \qquad 1{,}74 = \frac{y}{x} \qquad y = 1{,}74x$$

Sistemul care îl avem acum:

$x + y = 0{,}0003$ $\qquad x = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$ M $\qquad [H_2PO_4^-] = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$ M

$y = 1{,}74x$ $\qquad y = 1{,}91 \cdot 10^{-3}$ M $\qquad [HPO_4^{2-}] = 1{,}91 \cdot 10^{-3}$ M

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

10. Se amestecă 20 cm^3 dintr-o soluție de H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-1}$ N cu 12 cm^3 dintr-o soluție de NaOH $5 \cdot 10^{-1}$ N, la care se adaugă și 0,8560g NH_4Cl. Ce pH are soluția obținută?

Se dă: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{NH_4Cl} = 53,5$.

Rezolvare:

Se calculează [NaOH] în exces, care reacționează cu NH_4Cl.

$$[NaOH]_{exces} = \frac{12 \cdot 5 \cdot 10^{-1} - 20 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{20 + 12} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[NH_4Cl] = \frac{0,8560}{53,5 \cdot 32 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$[NH_3]_{obținut} = [NaOH]_{exces} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[NH_4Cl] = 5 \cdot 10^{-1} - 6,25 \cdot 10^{-2} = 4,375 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = 9,3 + \lg \frac{6,25 \cdot 10^{-2}}{4,375 \cdot 10^{-1}} \qquad pH = 8,45$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU DE MOLECULE. ECHILIBRE DE COMPLEXARE

4.1. Definirea Combinaţiilor Complexe

Conform teoriei coordinative elaborată de Alfred Werner în 1893, combinaţiile complexe sunt compuşi chimici de ordin superior, obţinuţi prin combinarea a două substanţe chimice simple. Ele conţin un ion metalic central în jurul căruia sunt grupate (coordinate) molecule neutre sau anioni care formează aşa-numita sferă de coordinaţie. Combinaţiile complexe se formează prin legături principale şi secundare. Werner considera valenţe principale acele afinităţi ce conduc la formarea combinaţiilor simple (de ordinul întâi), iar valenţele secundare, acele afinităţi sau forţe (dirijate în spaţiu), realizate între substanţele simple, care participă la formarea combinaţiilor de ordin superior (complexe). Astfel, moleculele de amoniac se unesc (se combină), prin valenţele secundare, cu moleculele de clorură de cupru, de azotat de argint, etc. formând combinaţii de ordin superior conform echilibrelor:

$$CuCl_2 + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]Cl_2 \qquad \text{(iv.1)}$$

$$AgNO_3 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]NO_3 \qquad \text{(iv.2)}$$

Werner a evidenţiat sfera de coordinare a combinaţiilor complexe indicând între paranteze mari, unitatea structurală ce funcţionează ca un complex. Astfel, într-o combinaţie complexă se distinge o sferă de coordinare, formată din ionul metalic central şi anionii sau moleculele neutre legate direct de ionul metalic şi o sferă de ionizare, care conţine ionii mai slab legaţi. Combinaţiile complexe îşi menţin în soluţie într-o măsură mai mare sau mai mică sfera de coordinaţie (funcţionează ca electrolit slab). Ionii ce se găsesc în afara sferei de coordinaţie, în soluţie apoasă, sunt disociaţi şi pot fi uşor substituiţi cu alţi ioni spre deosebire de cei din sfera de coordinare:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,Cl^- \qquad \text{(iv.3)}$$

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + 2\,AgCl \qquad \text{(iv.4)}$$

Ionii complecşi (sfera de coordinare) disociază, conform teoriei electroliţilor slabi, foarte puţin şi în trepte:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \qquad \text{(iv.5)}$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + NH_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Combinațiile complexe pot fi considerate și ca "produse de neutralizare" ale acizilor și bazelor de tip Lewis, unde acizii sunt ionii metalici ce conțin orbitali liberi, iar bazele sunt anionii sau moleculele neutre care conțin dublete de electroni capabile să participe la formarea legăturilor covalent-coordinative cu ionul metalic:

$$M^{n+} + i\,:L^{m-} \rightleftharpoons [M{:}L_i]^{n-mi} \qquad (4.1)$$

Conform acestor echilibre, combinațiile complexe sunt considerate substanțe donoare de ioni sau molecule (această teorie este importantă din punct de vedere analitic) și ele pot fi reprezentate prin echilibrul general:

$$\text{Donor} \rightleftharpoons \text{Acceptor} + i\,\pi \qquad (4.1')$$

sau

$$\underset{\text{complex superior}}{[ML_N]^{n-mN}} \rightleftharpoons \underset{\text{complex inferior}}{[ML_{N-i}]^{n-(N-i)m}} + i\,L^{m-}$$

unde: **Donorul** este, într-un echilibru de complexare, combinația complexă de ordin superior;

Acceptorul este combinația complexă de ordin inferior inclusiv ionul metalic (complex de ordinul zero);

π este ligandul (molecule cu caracter bazic sau anioni);

i reprezintă numărul de liganzi cedați sau acceptați de combinația complexă;

N este numărul de coordinație maxim (numărul maxim de liganzi monodentați coordinați de ionul metalic). El depinde de raza ionului metalic și a ligandului (în cazul excesului de ligand).

Această definiție a combinațiilor complexe consideră sărurile simple complecși inferiori sau cazuri particulare ale combinațiilor complexe. Astfel, sărurile: AgCN, AgCl, $Fe(SCN)_3$, $Fe(CN)_3$ sunt complecși inferiori ai combinațiilor complexe: $[Ag(CN)_2]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, respectiv $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

4.2. Formarea Combinațiilor Complexe

În soluții apoase ionii metalici se găsesc sub formă hidratată sau sub formă de aquo-complecși, $[M(H_2O)_N]^{n+}$, care sunt puțin stabili. În prezența unor liganzi, ce au capacitate mai mare de a forma complecși, aquo-complecșii sunt transformați, prin substituirea parțială sau totală a moleculelor de apă, în complecși mai stabili, de compoziție variabilă, în funcție de concentrația de ligand adăugată, conform echilibrelor:

$$[M(H_2O)_N]^{n+} + i\,L^{m-} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{complex cu liganzi}\\ \text{micști } (H_2O \text{ și } L)}}{[M(H_2O)_{N-i}L_i]^{n-im}} + i\,H_2O \qquad (4.2)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\underset{\text{exces}}{[M(H_2O)_N]^{n+}} + N\,L^{m-} \rightleftharpoons [ML_N]^{n-Nm} + N\,H_2O \qquad (4.3)$$

Deoarece aquo-complecşii ionilor metalici sunt puţin stabili, de obicei, moleculele de apă nu se indică la scrierea echilibrelor de formare a combinaţiilor complexe, exceptând cazurile când ele au o semnificaţie deosebită. Astfel, echilibrul de complexare se poate reda simplificat prin ecuaţia:

$$M^{n+} + i\,L^{m-} \rightleftharpoons [ML_i]^{n-im} \qquad (4.4)$$

Scrierea echilibrului de formare a combinaţiilor complexe se poate simplifica, în continuare, dacă se renunţă şi la indicarea sarcinilor electrice ale ionilor metalici şi ale liganzilor:

$$M + i\,L \rightleftharpoons ML_i \qquad (4.5)$$

unde **i**, indicele de coordinaţie al ionului metalic poate avea o valoare $0 \le i \le N$ în funcţie de concentraţia ligandului. Complecşii ce au $i < N$ sunt consideraţi complecşi inferiori şi sunt nesaturaţi coordinativ, iar complecşii cu $1 \le i < N$ au caracter amfoter, deoarece ei pot funcţiona atât ca acceptori, cât şi ca donori de ioni sau molecule.

Practic, combinaţiile complexe se formează în trepte (succesiv) în funcţie de cantitatea de ligand adăugată. Echilibrele de formare se pot reprezenta în două moduri şi sunt caracterizate prin:

a) constantele succesive de formare ($K_1, K_2, \ldots, K_N$):

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]} \qquad (4.6)$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\cdot[L]} \qquad (4.7)$$

$$ML_{N-1} + L \rightleftharpoons ML_N \qquad K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}]\cdot[L]} \qquad (4.8)$$

sau sub formă generală:

$$ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i \qquad K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]\cdot[L]} (1 \le i \le N) \qquad (4.9)$$

b) constantele totale de formare ($\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_N$) :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]} \tag{4.10}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M]\cdot[L]^2} \tag{4.11}$$

$$M + N L \rightleftharpoons ML_N \qquad \beta_N = \frac{[ML_N]}{[M]\cdot[L]^N} \tag{4.12}$$

sau sub formă generală:

$$M + i L \rightleftharpoons ML_i \qquad \beta_i = \frac{[ML_i]}{[M]\cdot[L]^i} (1 \le i \le N) \tag{4.13}$$

Între constantele de formare totale şi cele succesive există următoarele relaţii:

$$\beta_1 = K_1 \tag{4.14}$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \tag{4.15}$$

$$\beta_N = K_1 \cdot K_2 \ldots K_N = \prod_1^N K_i \tag{4.16}$$

Constantele de formare reprezintă o măsură a stabilităţii combinaţiilor complexe. Cu cât ele sunt mai mari, cu atât complecşii sunt mai stabili. Stabilitatea combinaţiilor complexe se poate aprecia şi prin valoarea constantelor de instabilitate sau de disociere. Ele sunt inversul constantelor de formare şi sunt exprimate prin relaţiile (4.17 şi 4.18) pentru cazul complexului ML_i :

$$\beta_i' = \frac{1}{\beta_i} = \frac{[M]\cdot[L]^i}{[ML_i]} \tag{4.17}$$

$$K_i' = \frac{1}{K_i} = \frac{[ML_{i-1}]\cdot[L]}{[ML_i]} \tag{4.18}$$

unde: β_i' reprezintă constanta totală de instabilitate, iar

K'_i constanta succesivă de instabilitate a complexului ML_i.

4.3. Stabilitatea Combinaţiilor Complexe

Stabilitatea unei combinaţii este reprezentată cantitativ, aşa cum s-a arătat, prin constanta de stabilitate. Cu cât constanta de stabilitate a combinaţiei complexe este mai mare, cu atât va fi mai mare concentraţia acesteia, faţă de concentraţiile componenţilor din care se formează, deoarece echilibrul de formare al complexului ML_N:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M + NL \rightleftharpoons ML_N$$

caracterizat prin constanta de stabilitate totală (4.12) este deplasat cantitativ spre dreapta.

Constanta de stabilitate este legată de mărimile termodinamice prin relația (4.19):

$$-RT\ln\beta_n = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \qquad (4.19)$$

și este o măsură a căldurii eliberate în reacția de formare a combinației complexe. Cu cât cantitatea de căldură dezvoltată într-o reacție este mai mare, cu atât produșii rezultați sunt mai stabili. Dar, pentru aprecierea stabilității combinațiilor complexe, din punct de vedere termodinamic, trebuie să se țină seama nu numai de variația entalpiei (căldurii degajate în reacția de formare a combinației complexe), ΔH, ci și de variația entropiei reacției respective (a gradului de dezordine al sistemului), ΔS, precum și de alți factori. În general, interpretarea datelor referitoare la stabilitatea combinațiilor complexe are la bază o serie de caracteristici ale ionului metalic central și ale liganzilor, precum și factori legați de mediul de reacție.

4.3.1. Influența naturii ionilor metalici și a liganzilor asupra stabilității combinațiilor complexe

Factorii mai importanți luați în considerare la elaborarea teoriilor clasice (teoria coordinației a lui Werner, teoria electrostatică precuantică, etc.) și a teoriilor moderne sau cuantice (teoria legăturii de valență, teoria câmpului cristalin și a liganzilor) pentru explicarea tipurilor de legături chimice în combinațiile complexe (în special a legăturii covalent-coordinative), a formării și a stabilității combinațiilor complexe sunt cei legați de natura ionilor metalici și a liganzilor.

Natura ionilor metalici. Printre factorii legați de natura ionilor metalici amintim: configurația electronică, raza și sarcina ionilor, acțiunea polarizantă și polarizabilitatea ionilor.

Stabilitatea unei combinații complexe crește, în general, cu creșterea afinității pentru electroni a ionului metalic și cu bazicitatea ligandului. Un ion metalic pentru a fi un bun generator de combinații complexe trebuie să fie polarizant puternic și în același timp să fie ușor polarizabil, să conțină orbitali electronici liberi sau să poată deveni liberi, capabili să accepte ușor dubletele de electroni ale liganzilor pentru a forma legăturile secundare (covalent-coordinative). Ionii metalici cu configurația electronică de 2 și 8 electroni (Li^+, Be^{2+}, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, etc.) au o capacitate redusă de a forma combinații complexe față de ionii cu structură electronică de 8-18 electroni (Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, etc.) și în special în comparație cu ionii cu o configurație electronică de 18 (Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, etc.) și de (18+2) electroni (Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}) care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sunt polarizanți puternici și ușor polarizabili. În general, ionii metalelor tranziționale sunt generatori tipici de combinații complexe în special cu liganzii ce conțin oxigen, azot sau sulf în moleculă.

Natura liganzilor. Un alt factor important al stabilității combinațiilor complexe îl reprezintă *natura ligandului*. Ligandul, notat cu L, poate fi un anion (X^-, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, SCN^-, etc.), o moleculă neutră, dar cu caracter bazic (NH_3, etilendiamină, dipiridil, etc.) sau substanțe organice ce conțin în moleculă grupări cu caracter acid și bazic (oxină, acid rubeanic, ditizonă, etc.) (v. 2.3.2 și 2.3.3). Liganzii, pentru a fi buni formatori de combinații complexe, trebuie să conțină dublete de electroni libere pentru a forma legături covalent-coordinative cu ionii metalici, să fie ușor polarizabili și să aibă caracter bazic. Stabilitatea combinațiilor complexe crește cu bazicitatea liganzilor, dar nu este în mod riguros liniară. Astfel, ionul de cadmiu formează combinații complexe cu liganzii: H_2O, NH_3, CN^- a căror stabilitate crește odată cu bazicitatea ligandului ($H_2O < NH_3 < CN^-$):

$$\begin{aligned} Cd^{2+} + 4\,H_2O &\rightleftharpoons [Cd(H_2O)_4]^{2+} \\ Cd^{2+} + 4\,NH_3 &\rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+} \\ Cd^{2+} + 4\,CN^- &\rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-} \end{aligned} \qquad \text{(iv.6)}$$

Cei mai importanți liganzi sunt cei care conțin în moleculă atomi donori de azot, oxigen și sulf. Aceștia formează, în funcție de natura ionului metalic, combinații complexe foarte stabile.

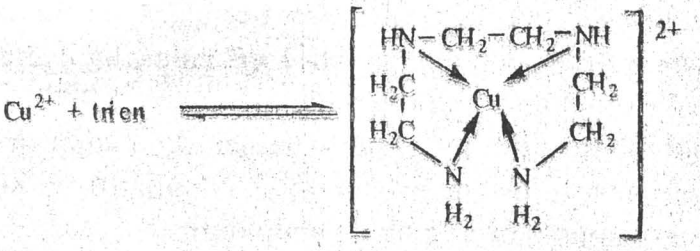
Liganzii care conțin în moleculă mai mulți atomi donori de electroni sau mai multe grupe reactive mixte, pot ocupa două sau mai multe puncte coordinative în sfera de coordinație a ionului metalic formând *combinații complexe chelate* (v.2.3.4.2) sau *complecși interni* (v. 2.3.4.3) a căror stabilitate este determinată nu numai de bazicitatea liganzilor, ci și de factori ce apar drept consecințe ale efectului de formare de cicluri: *efectul de chelatizare, mărimea și numărul ciclurilor, efectul substituției în molecula ligandului*, etc. (v. 2.3.3 și 2.6.2).

Efectul formării ciclurilor și a numărului lor asupra stabilității combinațiilor complexe se poate observa din diferența dintre valorile constantelor de stabilitate ale complecșilor ionului de Cu^{2+} cu amoniac, etilendiamină (en) și trietilentetraamină (trien):

$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad \lg \beta_4 = 12{,}59 \qquad \text{(iv.1)}$$

$$Cu^{2+} + 2\,en \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} H_2 \quad\quad H_2 \\ H_2C-N \quad\quad N-CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ H_2C-N \quad\quad N-CH_2 \\ H_2 \quad\quad H_2 \end{array}\right]^{2+} \qquad \lg \beta_2 = 20{,}2 \qquad \text{(iv.7)}$$

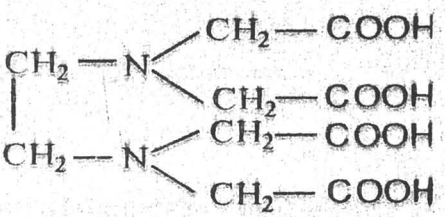
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



$\lg\beta = 20{,}9$ (iv.8)

Semnificativ de mare ($\beta = 10^9 - 10^{26}$) este stabilitatea complecşilor ionilor metalici cu acizii aminopolicarboxilici, în special cu acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) sau cu sarea lui disodică (Complexon III) când chiar ioni foarte slab formatori de complecşi (de exemplu: Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, etc.) formează combinaţii complexe interne foarte stabile ($\beta \approx 10^9$).

Acidul etilendiaminotetraacetic are următoarea formulă structurală:

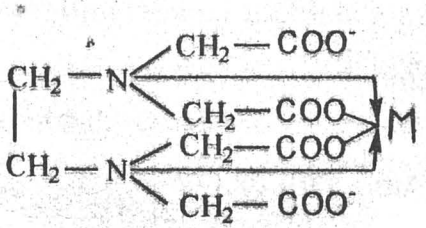


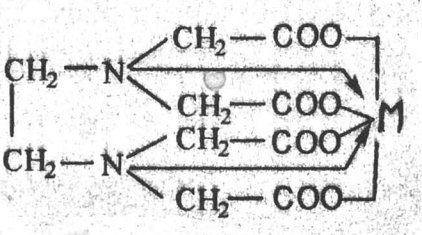
şi se scrie prescurtat H_4Y.

El este un ligand ce conţine atât grupări acide (-COOH) cât şi grupări cu caracter bazic (azotul aminic – N <). Disociază în trepte ($K_{a_1}=10^{-2}$, $K_{a_2}=10^{-3}$, $K_{a_3}=10^{-6}$ şi $K_{a_4}=10^{-10}$) şi este puţin solubil în apă, spre deosebire de Na_2H_2Y (sarea disodică). Complexonul III reacţionează cu ionii metalici, M^{n+}, într-un raport de combinare de 1:1, ducând la formarea unor complecşi interni foarte stabili. Acesta poate ocupa până la şase puncte coordinative în sfera de coordinaţie a ionului metalic. Formarea complecşilor are loc conform echilibrului:

$$H_2Y^{2-} + M^{n+} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} + 2\,H^+ \qquad (4.20)$$

iar structurile complecşilor formaţi de ionii M^{2+} şi M^{4+} cu ligandul Complexon III sunt următoarele:





https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din structura complecşilor, se observă că se formează un număr de două până la patru cicluri (în funcţie de sarcina ionului metalic) de câte cinci atomi, fapt ce explică stabilitatea ridicată a complexonaţilor ionilor metalici.

Constantele de stabilitate care ţin seama numai de natura ionilor metalici şi a liganzilor şi care sunt determinate în anumite condiţii (standard) se numesc constante de stabilitate termodinamice sau simplu constante de stabilitate.

4.3.2. Influenţa mediului de reacţie

Schimbarea mediului de reacţie (tărie ionică, constanta dielectrică a soluţiei, pH-ul, prezenţa altor compuşi ce pot reacţiona mai mult sau mai puţin cu particulele componente ale complexului ML_N, etc.) duce la modificarea echilibrului de disociere-formare a complexului:

$$ML_N \rightleftharpoons M + N\,L$$

şi deci la modificarea stabilităţii lui.

Ionul metalic şi ligandul rezultaţi din disocierea complexului, pot participa la o serie de reacţii secundare (competitive) cu alţi compuşi prezenţi sau adăugaţi în mediul de reacţie:

$$M + i\,X \rightleftharpoons MX_i \qquad (4.21)$$

$$M + i\,HO^- \rightleftharpoons M(OH)_i \qquad (4.22)$$

$$L + i\,H_3O^+ \rightleftharpoons H_iL + i\,H_2O \qquad (4.23)$$

$$i\,L + M' \rightleftharpoons M'L_i \qquad (4.24)$$

unde: X şi M' reprezintă liganzii şi ionii metalici străini prezenţi în mediul de reacţie;

MX_i , $M(OH)_i$, $M'L_i$ şi H_iL_i sunt specii simple sau complexe, solubile sau greu solubile, formate de ionul metalic M şi de ligandul L cu compuşii străini prezenţi sau adăugaţi în mediul de reacţie.

Constanta de stabilitate determinată în condiţiile de lucru poartă denumirea de *constantă aparentă sau reală de stabilitate*.

În continuare se vor prezenta factorii legaţi de mediul de reacţie, factori ce pot fi aleşi şi modificaţi după necesitate. Ei au efect asupra stabilităţii combinaţiilor complexe şi indirect asupra selectivităţii şi sensibilităţii reacţiilor analitice.

4.3.2.1. Influenţa pH-ului asupra stabilităţii combinaţiilor complexe

Se consideră echilibrul de disociere-formare al combinaţiei complexe ML_N:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$ML_N \rightleftharpoons M + NL$$

caracterizat de constanta totală de formare (4.12):

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M]\cdot[L]^N}$$

De asemenea, se consideră că ligandul este un anion de tipul L^{m-} şi are caracter bazic. El reacţionează simultan cu ionul metalic M pentru a forma complexul ML_N, dar şi cu ionii de hidrogen prezenţi în mediul de reacţie. Protonarea ligandului în prezenţa ionilor de hidrogen decurge conform echilibrelor:

$$L^{m-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HL^{(m-1)-} + H_2O \qquad K_{a_m} = \frac{[L^{m-}]\cdot[H_3O^+]}{[HL^{(m-1)-}]} \qquad (4.25)$$

$$HL^{(m-1)-} + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2L^{(m-2)-} + H_2O \qquad K_{a_{m-1}} = \frac{[HL^{(m-1)-}]\cdot[H_3O^+]}{[H_2L^{(m-2)-}]} \qquad (4.26)$$

$$H_{m-1}L^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_mL + H_2O \qquad K_{a_1} = \frac{[H_{m-1}L^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_mL]} \qquad (4.27)$$

Fiecare echilibru acido-bazic este caracterizat de constanta de aciditate corespunzătoare.

Se notează cu $[L']$ suma concentraţiilor formelor protonate şi neprotonate ale ligandului din soluţie:

$$[L'] = [L^{m-}] + [HL^{(m-1)-}] + [H_2L^{(m-2)-}] + \ldots + [H_{m-1}L^-] + [H_mL] \qquad (4.28)$$

Prin substituirea concentraţiilor formelor protonate ale ligandului cu valorile lor din constantele de aciditate se obţine, după efectuarea calculelor relaţia(4.29):

$$[L'] = [L^{m-}]\cdot\left\{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_m}\cdot K_{a_{m-1}}} + \ldots + \frac{[H_3O^+]^m}{K_{a_m}\cdot K_{a_{m-1}}\cdot\ldots\cdot K_{a_1}}\right\} \qquad (4.29)$$

Raportul $[L']/[L^{m-}]$ se numeşte coeficient de reacţie competitivă sau coeficient Schwarzenbach, se notează cu $\alpha_{(H)}$ şi se exprimă prin relaţia (4.30):

$$\alpha_{(H)} = \frac{[L']}{[L^{m-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_m}\cdot K_{a_{m-1}}} + \ldots + \frac{[H_3O^+]^m}{K_{a_m}\cdot K_{a_{m-1}}\cdot\ldots\cdot K_{a_1}} \qquad (4.30)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Expresia matematică a coeficientului de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$ devine în cazul complecșilor ML_N, pentru liganzi de tipul :

CN^-, NH_3 $$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (4.30a)$$

$C_2O_4^{2-}$ $$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \quad (4.30b)$$

PO_4^{3-} $$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \quad (4.30c)$$

Y^{4-} $$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_4} \cdot K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \quad (4.30d)$$

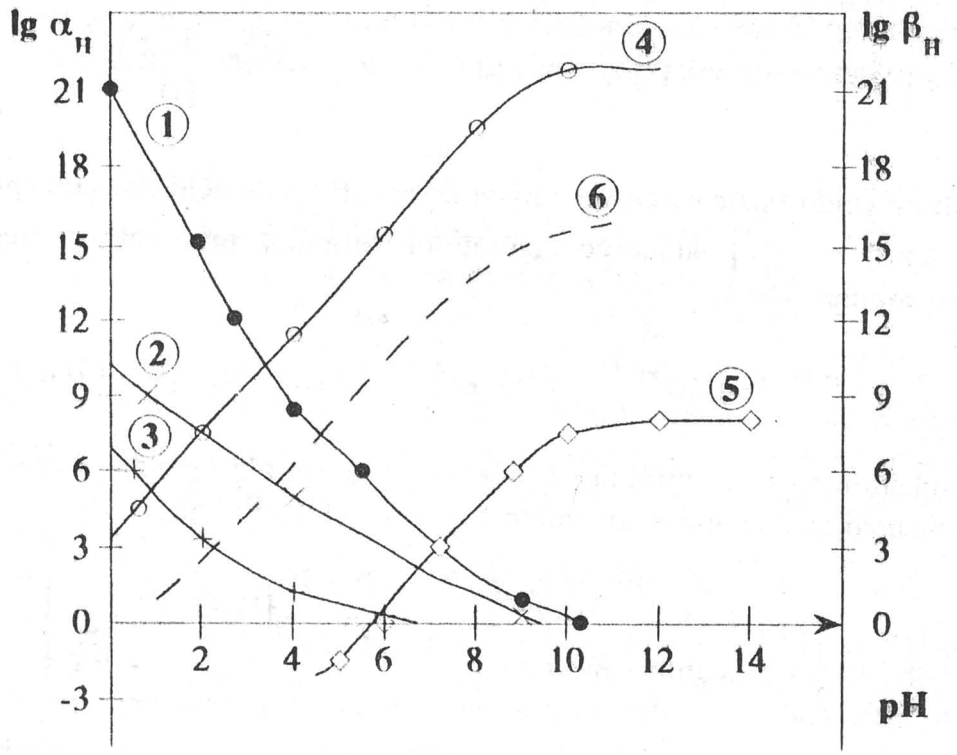


Fig. 4.1. Variația coeficientului $\alpha_{(H)}$ în funcție de pH pentru următorii liganzi: (1)-EDTA; (2)-NH_3 și CN^-; (3)-$C_2O_4^{2-}$ și variația $\beta_{2(H)}$ pentru complecșii: (4)-$[Ag(CN)_2]^-$; (5)-$[Ag(NH_3)_2]^+$ și (6)-ZnY^{2-}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din aceste relații matematice, cât și din reprezentarea grafică $\lg\alpha_{(H)}=f(pH)$ (figura 4.1.) se observă că valoarea coeficientului $\alpha_{(H)}$ este supraunitară și depinde de pH-ul soluției și de bazicitatea ligandului.

Constanta de stabilitate a complexului ML_N , în aceste condiții, poartă numele de constantă de stabilitate condițională sau reală și este exprimată prin relația (4.31):

$$\beta_{N(H)} = \frac{[ML_N]}{[M]\cdot[L']^N} \qquad (4.31)$$

Dacă se substituie concentrația totală a ligandului $[L']$ cu valoarea ei din relația (4.30) se obține valoarea constantei condiționale sau reale de stabilitate:

$$\beta_{N(H)} = \frac{[ML_N]}{[M]\cdot[L]^N\cdot\alpha_{(H)}^N} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(H)}^N} \qquad (4.32)$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze constantele condiționale de stabilitate ale complecșilor $[Ag(CN)_2]^-$ și FeY^- (complexonat de fier) la pH = 1 și pH = 12, cunoscând $\beta_2 = 10^{21}$, $\beta_{FeY^-} = 10^{26}$ și constantele de aciditate $K_{a_{HCN}}=10^{-9}$; respectiv pentru EDTA, $K_{a_1}=10^{-2}$, $K_{a_2}=10^{-3}$, $K_{a_3}=10^{-6}$, $K_{a_4}=10^{-10}$.

Coeficienții de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$ sunt calculați cu ajutorul relațiilor (4.30a și 4.30d). La pH = 1, valoarea lor este de aproximativ 10^8 și respectiv 10^{17}. Constantele condiționale de stabilitate devin în aceste condiții:

$$\beta_{2(H)} = \frac{\beta_2}{\alpha_{(H)}^2} = \frac{10^{21}}{10^{16}} = 10^5$$

și respectiv

$$\beta_{(H)} = \frac{\beta}{\alpha_{(H)}} = \frac{10^{26}}{10^{17}} = 10^9$$

În mediu bazic, la pH=12, coeficienții de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$ sunt aproximativ egali cu unu pentru ambele cazuri. Constantele condiționale, $\beta_{(H)}$ devin egale cu constantele de stabilitate termodinamice:

$$\beta_{2(H)} = \beta_2 \quad \text{și respectiv} \quad \beta_{(H)} = \beta_{FeY^-}$$

---

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Trebuie avut în vedere că ligandul, rezultat din disocierea complexului ML_N, poate participa şi la alte echilibre cu alţi compuşi prezenţi în mediul de reacţie, de exemplu, cu alţi ioni metalici (M') şi să formeze o serie de complecşi conform echilibrului:

$$M' + iL \rightleftharpoons M'_iL$$

care influenţează de asemenea stabilitatea complexului ML_N.

4.3.2.2. Influenţa liganzilor străini asupra stabilităţii combinaţiilor complexe

Stabilitatea combinaţiei complexe ML_N, caracterizată de constanta de stabilitate β_N, este influenţată de prezenţa altor liganzi în mediul de reacţie. Influenţa se datorează interacţiilor ionului metalic, rezultat din disocierea combinaţiei complexe ML_N , cu liganzii străini prezenţi, conform echilibrelor:

$$\begin{aligned} ML_N &\rightleftharpoons M + N\,L \\ M + X &\rightleftharpoons MX \\ MX + X &\rightleftharpoons MX_2 \\ &\vdots \qquad\qquad \vdots \\ MX_{N-1} + X &\rightleftharpoons MX_N \end{aligned}$$

unde: X reprezintă liganzii străini (orice ligand, mai puţin ligandul L din complexul ML_N): Cl^-, NO_3^-, HO^-, SO_4^{2-}, NH_3, etc., iar

$MX, MX_2, \ldots, MX_N$ – sunt complecşii ionului metalic cu liganzii prezenţi în mediul de reacţie.

Suma concentraţiilor complecşilor formaţi de ionul metalic cu ligandul X se notează cu [M'] şi este egală cu:

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \cdots + [MX_{N-1}] + [MX_N] \qquad (4.33)$$

Prin substituirea concentraţiilor speciilor complexe cu valorile lor din constantele de stabilitate $\beta_i = \dfrac{[MX_i]}{[M]\cdot[X]^i}$ $(1 \le i \le N)$, se obţine, după efectuarea calculelor, relaţia (4.34):

$$\alpha_{(X)} = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \cdots + \beta_{N-1}[X]^{N-1} + \beta_N[X]^N \qquad (4.34)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $\alpha_{(X)}$ se numeşte coeficient de reacţie competitivă. El depinde atât de concentraţia ligandului, cât şi de constantele de stabilitate ale complecşilor formaţi de ionul metalic cu liganzii străini, fapt ce se observă din relaţia (4.34) şi din figura 4.2..

Constanta condiţională de stabilitate a complexului ML_N devine în aceste condiţii:

$$\beta_{N(X)} = \frac{[ML_N]}{[M'] \cdot [L]^N} = \frac{[ML_N]}{\alpha_{(X)} \cdot [M] \cdot [L]^N} \qquad (4.35)$$

$$\beta_{N(X)} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)}} \qquad (4.36)$$

Deoarece $\alpha_{(X)}$ este mai mare sau egal cu 1 ($\alpha_{(X)} \geq 1$), constanta condiţională de stabilitate, $\beta_{N(X)}$ este mai mică sau egală cu β_N.

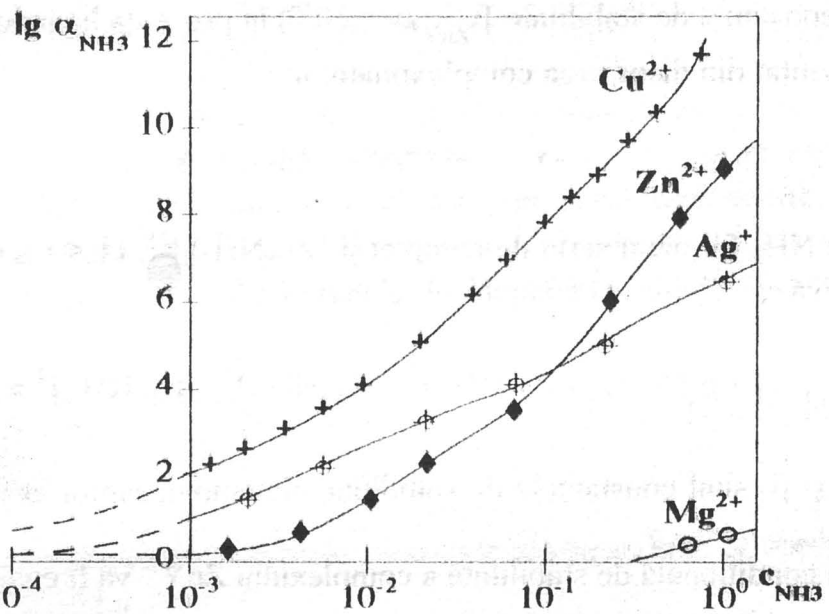


Fig. 4.2. Variaţia coeficientului $\alpha_{(NH_3)}$ cu concentraţia de NH_3 pentru amoniacaţii unor ioni metalici.

Exemplu de calcul. Complexul $[Ag(CN)_2]^-$ cu constanta de stabilitate $\beta_2 = 10^{21}$, în prezenţa ligandului NH_3 0,1 M are o constantă de stabilitate $\beta_{2(X)}$ mai mică, deoarece ionii de Ag^+ rezultaţi din echilibrul:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2\,CN^- \qquad (iv.9)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reacţionează cu NH_3 formând complecşii $[Ag(NH_3)]^+$ şi $[Ag(NH_3)_2]^+$.
Coeficientul de reacţie competitivă se calculează cu ajutorul relaţiei (4.34):

$$\alpha_{(NH_3)} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 \cong 10^5$$

unde $\beta_1 = 10^4$, iar $\beta_2 = 10^7$ sunt constantele de formare ale amoniacaţilor, iar constanta condiţională de stabilitate a complexului $[Ag(CN)_2]^-$ devine:

$$\beta_{2_{(NH_3)}} = \frac{\beta_2}{\alpha_{(NH_3)}} = \frac{10^{21}}{10^5} = 10^{16}$$

Analog, se poate calcula constanta condiţională de stabilitate a complexonatului de zinc, ZnY^{2-} (cu constanta de stabilitate $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$) în prezenţa ligandului NH_3 0,1 M.
Ionul de Zn^{2+} rezultat din disocierea complexonatului:

$$ZnY^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Y^{4-} \qquad \text{(iv.10)}$$

Reacţionează cu NH_3 formând seria de complecşi $[Zn(NH_3)_i]^{2+}$, $(1 \le i \le 4)$. Coeficientul de reacţie competitivă se calculează cu ajutorul relaţiei (4.34):

$$\alpha_{(NH_3)} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4 \approx 1{,}1 \cdot 10^4$$

unde: β_1, β_2, β_3 şi β_4 sunt constantele de stabilitate ale amoniacaţilor egale cu 10^2, 10^4, 10^6 şi respectiv 10^8.

Constanta condiţională de stabilitate a complexului ZnY^{2-} va fi egală cu:

$$\beta_{ZnY^{2-}(X)} = \frac{\beta_{ZnY^{2-}}}{\alpha_{(X)}} = \frac{10^{16}}{10^4} = 10^{12}$$

Dacă în soluţia unui complex ML_N se adaugă un ligand X care are o capacitate mai mare de a forma combinaţii complexe cu ionul metalic decât ligandul L, echilibrul de disociere:

$$ML_N \rightleftharpoons M + N\,L$$

este mult deplasat spre dreapta (complexul ML_N devine instabil) datorită reacţiei competitive de formare a complexului MX, mai stabil, conform echilibrului:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M + i\,X \rightleftharpoons MX_i$$

De exemplu, dacă soluțiilor colorate de $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ și de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ li se adaugă ligandul F^-, respectiv ligandul CN^-, soluțiile se vor decolora datorită formării complecșilor de $[FeF_6]^{3-}$ și de $[Cu(CN)_4]^{3-}$ mai stabili. Astfel de reacții sunt utilizate pentru mărirea selectivității reacțiilor analitice prin tehnica mascării unor interferenți (v 2.6.2).

4.3.2.3. Influența simultană a mai multor factori asupra stabilității combinațiilor complexe

În funcție de compoziția mediului de reacție, echilibrul de formare-disociere al combinației complexe de tip ML_N:

$$ML_N \rightleftharpoons M + N\,L$$

poate fi influențat simultan de o serie de reacții competitive, cum ar fi: protonarea ligandului, complexarea ionului metalic cu liganzi străini, reacții de precipitare, redox, etc. Descrierea cantitativă a echilibrului general este, în acest caz, foarte complicată. Din această cauză se va considera doar efectul simultan al pH-ului și al liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe. Astfel, ionul metalic și ligandul complexului ML_N participă la reacțiile secundare:

$$L^{m-} + i\,H_3O^+ \rightleftharpoons H_iL^{(m-i)-} + i\,H_2O \qquad (1 \le i \le m)$$
$$M + i\,X \rightleftharpoons MX_i \qquad (1 \le i \le N)$$

unde: $H_iL^{(m-i)-}$ și MX_i reprezintă formele protonate ale ligandului și speciile complexe ale ionului metalic cu ligandul străin X.

Pentru fiecare caz se calculează coeficienții de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$ și $\alpha_{(X)}$ (v.4.3.2.1 și 4.3.2.2). Constanta condițională de stabilitate a complexului ML_N devine în aceste condiții:

$$\beta_{N(H,X)} = \frac{\beta_N}{[M'] \cdot [L']^N} \qquad (4.37)$$

iar după substituția concentrațiilor $[M']$ și $[L']$ cu valorile lor din relațiile (4.30) și (4.34) se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\beta_{N(H,X)} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)} \cdot \alpha_{(H)}^N} \qquad (4.37a)$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze constanta condiţională de stabilitate $\beta_{(H,X)}$ a complexonatului de zinc, în funcţie de pH şi de ligandul străin NH_3, într-o soluţie ce conţine, în cantităţi egale, NH_3 şi NH_4Cl (10^{-1} moli/L).
Se dau: $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, constantele de aciditate ale EDTA -ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$ şi constantele succesive de formare ale amoniacaţilor de zinc: $K_1 \approx K_2 \approx K_3 \approx K_4 = 10^2$.
pH-ul soluţiei de NH_3-NH_4Cl (soluţie tampon) se calculează după relaţia:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[Baza]}{[Acid]} = 9$$

Complexonatul de zinc ZnY^{2-} disociază:

$$ZnY^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} \; Y^{4-} \qquad (iv.10)$$

Ionii de Zn^{2+} şi de ligand Y^{4-} participă la reacţiile competitive:

$$Zn^{2+} + i\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_i]^{2+} \qquad (iv.11)$$
$$Y^{4-} + i\,H_3O^+ \rightleftharpoons H_iY^{(4-i)-} \qquad (iv.12)$$

unde $0 \le i \le 4$.

Coeficienţii de reacţie competitivă se calculează cu ajutorul relaţiilor (4.30d) şi (4.34). Ei sunt egali cu $\alpha_{(H)} \approx 11$ şi $\alpha_{(NH_3)} \approx 10^4$, iar constanta condiţională de stabilitate devine:

$$\beta_{(H,NH_3)} = \frac{\beta}{\alpha_{(H)} \cdot \alpha_{(NH_3)}} = \frac{10^{16}}{11 \cdot 10^4} \approx 10^{11}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.4. Concentrația Speciilor Complexe la Echilibru

4.4.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru

Complexarea unui ion metalic se realizează succesiv (în trepte). La o anumită concentrație de ion metalic C_M și de ligand C_L, în soluție vor exista, în concentrații diferite, toate speciile complexe ale ionului metalic cu ligandul L: M, ML, ML_2,..., ML_c,..., ML_{N-1}, ML_N.

Gradul de formare al unei specii complexe de tip ML_c este definit ca raportul dintre concentrația speciei complexe formate $[ML_c]$ și concentrația inițială a ionului metalic C_M:

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{C_M} \tag{4.38}$$

Concentrația inițială a ionului metalic este egală cu suma concentrațiilor tuturor speciilor complexe ale ionului metalic cu ligandul L:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \ldots + [ML_c] + \ldots + [ML_{N-1}] + [ML_N] \tag{4.39}$$

Dacă se substituie concentrațiile speciilor complexe cu valorile lor din constantele de stabilitate se obține relația (4.40), respectiv (4.41):

$$C_M = [M]\left\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \ldots + \beta_c[L]^c + \ldots + \beta_N[L]^N\right\} \tag{4.40}$$

$$C_M = [M] \cdot \sum_0^N \beta_i[L]^i, \qquad \text{unde } \beta_0 = 1 \tag{4.41}$$

Prin substituirea concentrației inițiale a ionului metalic C_M și a concentrației complexului ML_C în relația gradului de formare (4.38), se obține expresia gradului de formare în funcție de constantele de formare ale complecșilor și de concentrația ligandului.

$$\alpha_C = \frac{[ML_c]}{C_M} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \tag{4.42}$$

Un complex de tipul ML_N va avea, în soluție, N+1 specii complexe de echilibru și tot atâtea grade de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \tag{4.43}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 \cdot [L]}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \tag{4.44}$$

$$\alpha_N = \frac{[ML_N]}{C_M} = \frac{\beta_N \cdot [L]^N}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \tag{4.45}$$

Suma gradelor de formare este egală cu 1.

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \ldots + \alpha_N = 1 \tag{4.46}$$

sau

$$\sum_0^N \alpha_i = 1$$

Valoarea gradelor de formare ale combinațiilor complexe este dependentă de concentrația de ligand. Astfel, inițial când concentrația de ligand este zero, α_0 are valoarea unu ($\alpha_0 = 1$), iar celelalte grade de formare au valoarea zero. Odată cu creșterea concentrației de ligand, α_0 scade și tinde către zero, gradele de formare α_1 - α_{N-1} vor trece printr-o valoare maximă, iar gradul de formare α_N crește de la zero la unu (la exces mare de ligand).

În cazul unui complex de tipul ML_2 (de exemplu, $[Ag(CN)_2]^-$ sau $[Ag(NH_3)_2]^+$) se vor obține trei grade de formare, deoarece în soluție există speciile complexe de echilibru : M, ML, ML_2.

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 \cdot [L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{\beta_2 \cdot [L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

Variația gradelor de formare în funcție de concentrația de ligand și de constantele de formare este prezentată în figura 4.3.

Pentru reprezentarea grafică corectă a gradelor de formare este necesar să se cunoască concentrațiile de ligand la intersecția curbelor și la valoarea maximă a gradului de formare α_1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

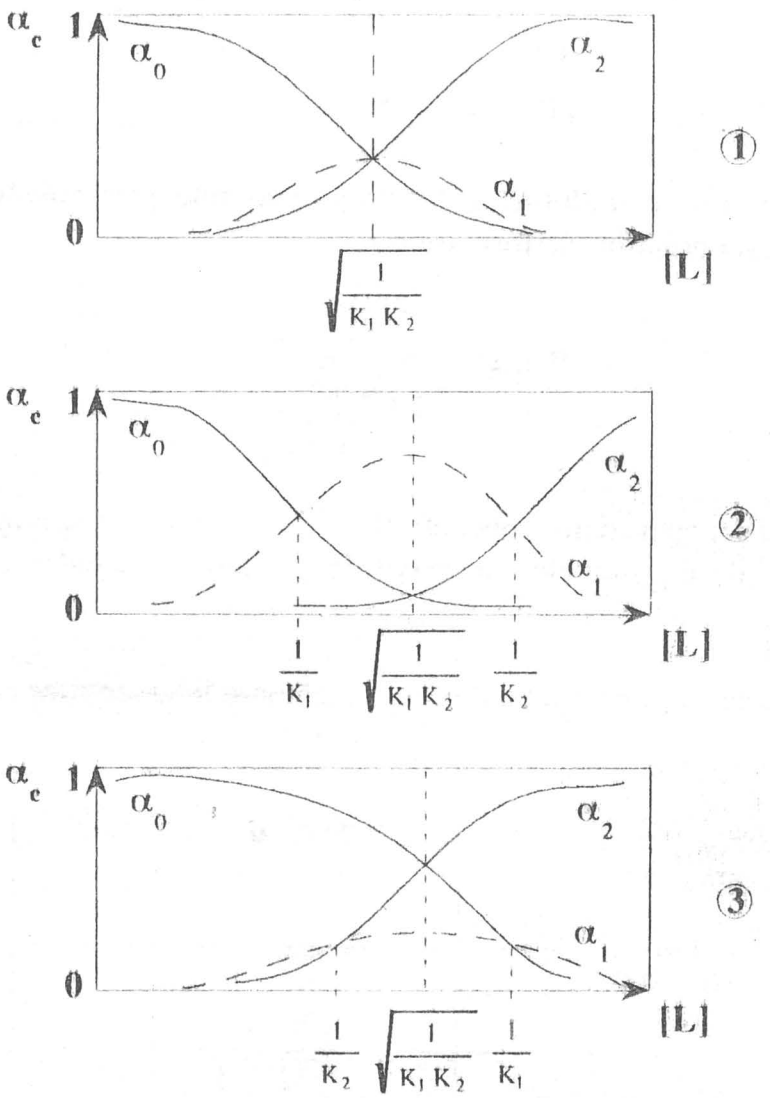


Fig. 4.3. Variația gradelor de formare α_C în funcție de concentrația ligandului și de constantele de formare K_1 și K_2 pentru un complex de tipul ML_2.
(1) $K_1 = K_2$; (2) $K_1 > K_2$; (3) $K_1 < K_2$.

Acestea se calculează din egalarea gradelor de formare $\alpha_0 = \alpha_1$, $\alpha_1 = \alpha_2$ și $\alpha_0 = \alpha_2$, iar concentrația de ligand pentru maximul curbei α_1 se calculează din derivata $\frac{d\alpha_1}{d[L]}$ care se egalează cu zero:

$$\frac{d\alpha_1}{d[L]} = \frac{\beta_1 - \beta_1\beta_2[L]^2}{\left(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\right)^2} = 0 \qquad (4.47)$$

de unde se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[L] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = \sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}} \qquad (4.48)$$

Valoarea maximă a gradului de formare se obține prin substituirea concentrației ligandului, în expresia gradului de formare α_1 :

$$\alpha_{1(max)} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}} \qquad (4.49)$$

În tabelul 4.1. sunt date concentrațiile de ligand corespunzătoare intersecțiilor curbelor în funcție de constantele succesive de formare a speciilor complexe, pentru un complex cu N = 2.

Tabelul 4.1. Concentrațiile de ligand corespunzătoare intersecțiilor curbelor gradelor de formare.

Intersecția curbelor	Concentrația ligandului
$\alpha_0 = \alpha_1$	$\frac{1}{K_1}$
$\alpha_1 = \alpha_2$	$\frac{1}{K_2}$
$\alpha_0 = \alpha_2$	$\sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}}$
pentru maximul curbei α_1	$\sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}} = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}}$

Din relația (4.49) se observă că mărimea, forma și poziția curbelor de formare α_0, α_1 și α_2 depind și de valoarea constantelor succesive de formare a speciilor complexe, K_1 și K_2. Astfel, se pot întâlni trei cazuri, și anume: $K_1 = K_2$, $K_1 > K_2$, $K_1 < K_2$. În figura 4.3 sunt prezentate formele curbelor de formare în cele trei cazuri.

Pentru combinațiile complexe, la care nu intervin factori deosebiți în coordinația liganzilor, relația $\frac{\lg K_n}{\lg K_{n+1}}$ are o valoare pozitivă și în general ≈1. Exemplele 1-5 prezentate în tabelul 4.2. confirmă această regulă.

O diferență mare între raporturile constantelor succesive de stabilitate (diferențe mari între constantele succesive) indică o schimbare în stereochimia complexului (exemplul 6), o transformare în structura electronică (exemplul 7), efecte de împiedicare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sterică (exemplul 8), formarea legăturilor de hidrogen între liganzii din complex (exemplul 9), etc.

Tabelul 4.2. Valorile constantelor succesive de formare ale unor combinații complexe

Nr	Complexul	lg K_1	lg K_2	lg K_3	lg K_4	lg β_2	Observații
1.	$[Ag(NH_3)_2]^+$	3,20	3,80	-	-		Constantele succesive ≈ egale
2.	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4,13	3,48	2,83	2,11		
3.	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2,27	2,34	2,40	2,05		
4.	$[Mn(HDMG)_2]$	8,60	8,60	-	-	17,2	
5.	$[Co(HDMG)_2]$	8,35	8,63	-	-	16,98	
6.	$HgCl_2$	6,74	6,48	-	-		Structură liniară
	$[HgCl_4]^{2-}$	6,74	6,48	0,95	1,05		→ tetraedrică
7.	$[Fe(o\text{-}phen)_2]^{2+}$	$K_1 \approx K_2$				spin înalt	paramagnetic ($4e^-$)
	$[Fe(o\text{-}phen)_3]^{2+}$	$K_1 K_2 << K_3$				spin jos	→ diamagnetic
8.	$[Fe(neocup)_2]^{2+}$	$K_1 K_2 >> K_3$					împiedicare sterică
9.	$[Ni(HDMG)_2]$	$K_1 << K_2$				17,24	legături de hidrogen

HDMG - dimetilglioximă
o-phen - o-fenatrolină
neocup – neocuproină (2,9-dimetil-o-fenatrolină)

Din figura 4.3. se observă că la concentrații mari de ligand predomină specia complexă cu număr maxim de coordinare.

4.4.2. CALCULAREA CONCENTRAȚIEI SPECIILOR COMPLEXE DE ECHILIBRU

Concentrațiile speciilor de echilibru se pot calcula din valoarea gradelor de formare dacă se cunosc: concentrația ionului metalic, concentrația ligandului de echilibru și constantele succesive de formare. Astfel, din relația gradului de formare al speciilor:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \qquad (4.50)$$

se calculează concentrația speciilor complexe:

$$[ML_i] = \alpha_i \cdot C_M, \quad \text{unde } 0 \le i \le N \qquad (4.51)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La concentrații mari de ligand față de concentrația ionului metalic, $C_L >> C_M$, se formează în cantitate mare specia complexă cu numărul de coordinație maxim (ML_N):

$$M + N\,L \longrightarrow ML_N$$

În acest caz, concentrația speciei complexe cu numărul de coordinație maxim se poate considera egală cu concentrația inițială a ionului metalic, ($C_M = ML_N$) iar concentrația de echilibru a ligandului egală cu concentrația inițială:

$$[L] = C_L - N \cdot C_M \approx C_L \qquad (4.52)$$

Din constanta de stabilitate a complexului ML_N se poate calcula concentrația de echilibru a complexului de ordinul zero (a ionului metalic necomplexat):

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M]\cdot[L]^N} = \frac{C_M}{[M]\cdot C_L^N} \qquad (4.53)$$

$$[M] = \frac{C_M}{\beta_N \cdot C_L^N} \qquad (4.54)$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze gradele de formare și concentrațiile speciilor de echilibru pentru o soluție obținută prin dizolvarea a 10^{-2} moli de $AgNO_3$ și 10^{-1} moli de NH_3 într-un litru de soluție.

Se dau: constantele de formare ale amoniacaților de argint $K_1=10^4$ și $K_2=10^3$.

În reacția dintre ionul de Ag^+ și NH_3 se formează seria de complecși $[Ag(NH_3)_i]^+$, unde $i = 0,1,2$.

Gradele de formare se calculează cu ajutorul relației (4.42):

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{C_M} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}$$

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{1}{1{,}01\cdot 10^5} \approx 0{,}99\cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{10^4\cdot 10^{-1}}{1{,}01\cdot 10^5} \approx 0{,}99\cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{10^7\cdot 10^{-2}}{1{,}01\cdot 10^5} \approx 0{,}99$$

iar concentrația speciilor de echilibru cu ajutorul relației (4.51):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[ML_i] = \alpha_i \cdot C_M$$

$$[Ag^+] = \alpha_0 \cdot C_{Ag^+} \approx 10^{-7} \text{ ioni g / L}$$

$$[Ag(NH_3)^+] = \alpha_1 \cdot C_{Ag^+} \approx 10^{-4} \text{ ioni g / L}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = \alpha_2 \cdot C_{Ag^+} \approx 10^{-2} \text{ ioni g / L}$$

Concentrația la echilibru a ionului Ag^+ din soluția amoniacală se poate calcula și din constanta de stabilitate β_2 a complexului cu număr de coordinație maxim $[Ag(NH_3)_2]^+$, deoarece $C_{NH_3} > C_{Ag^+}$.

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag^+}}{\beta_2 \cdot C_L^2} = \frac{10^{-2}}{10^7 \cdot 10^{-2}} \approx 10^{-7} \text{ ioni g / L}$$

4.5. APLICAȚIILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

Combinațiile complexe au aplicații în majoritatea domeniilor chimiei analitice, și anume: în analiza calitativă și cantitativă, la separarea și mascarea ionilor, etc.

În determinările calitative și cantitative ale ionilor se folosesc reactivi analitici care formează:

(a) Ioni complecși stabili și colorați.

$$Fe^{3+} + 6\,SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-} \quad \text{(iv.13)}$$

$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \quad \text{(iv.1)}$$

$$Fe^{2+} + 3\,dip \rightleftharpoons [Fe(dip)_3]^{2+} \quad \text{(iv.14)}$$

(b) Combinații complexe interne greu solubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Acești complecși sunt, de obicei, și intens colorați.

$$Ni^{2+} + 2\,DMG \rightleftharpoons Ni(DMG)_2 \quad \text{(iv.15)}$$

$$Cu^{2+} + \text{ac. rub.} \rightleftharpoons Cu(\text{ac. rub.}) \quad \text{(iv.16)}$$

$$Zn^{2+} + 2\,ox \rightleftharpoons Zn(ox)_2 \quad \text{(iv.17)}$$

unde: dip, DMG, ac. rub. și ox. reprezintă: α,α' - dipiridil, dimetilglioxima, acidul rubeanic și 8-hidroxichinolina (v. 2.3.3.).

Anionii complecși se pot folosi la determinarea unor ioni metalici cu care formează compuși greu solubili:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$3\,Fe^{2+} + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \qquad \text{(iv.18)}$$

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Co[Hg(SCN)_4] \qquad \text{(iv.19)}$$

Combinaţiile complexe au un rol important în mărirea selectivităţii şi sensibilităţii reacţiilor analitice prin modificarea stabilităţii acestora în funcţie de anumiţi parametri. Tehnica cel mai frecvent utilizată pentru determinarea unui ion dintr-o soluţie multicomponentă este tehnica mascării ionilor interferenţi. Mascarea reprezintă proprietatea unor ioni metalici de a forma cu unii liganzi (CN^-, $C_2O_4^{2-}$, F^-, tartrat, EDTA, etc.) combinaţii complexe foarte stabile, solubile şi incolore spre deosebire de alţi ioni metalici care fie că nu formează combinaţii complexe cu ligandul mascant sau chiar dacă formează stabilitatea lor este mică. În aceste condiţii ionul mascat nu mai reacţionează cu reactivul analitic folosit pentru identificare.

De exemplu, ionul Co^{2+} poate fi identificat cu KSCN în prezenţa ionului de Fe^{3+} doar dacă se utilizează pentru mascarea Fe^{3+}, unul din următorii liganzi: F^-, $C_2O_4^{2-}$, EDTA, obţinându-se complecşii $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_2]^{3-}$ sau FeY^- foarte stabili. Ionul de Cd^{2+} se identifică cu H_2S în prezenţa ionului de Cu^{2+}, în mediu de KCN (KCN maschează ionul de Cu^{2+} sub forma complexului $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

O altă aplicaţie a combinaţiilor complexe o reprezintă utilizarea lor la separarea ionilor bazată pe dizolvarea-precipitarea selectivă. De exemplu, la adăugare de cantităţi mici de NH_3 la o soluţie ce conţine Al^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} toţi ionii precipită sub formă de hidroxizi, însă în cazul în care avem exces de NH_3 ionii de Cu^{2+} şi de Zn^{2+} trec sub formă de amoniacaţi complecşi solubili de forma $[M(NH_3)_4]^{2+}$, ionul de Al^{3+} rămânând sub formă de $Al(OH)_3$ greu solubil.

4.6. PROBLEME

1. Să se calculeze concentraţia ionilor de Cd^{2+} şi de Cu^+ dintr-o soluţie obţinută prin dizolvarea a 10^{-3} moli de $Cu(NO_3)_2$, a 10^{-3} moli de $Cd(NO_3)_2$ şi a 10^{-1} moli de KCN într-un litru de soluţie.

Se dau: $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{17}$; $\beta_{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 10^{29}$.

Rezolvare:

$$Cd^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$$

$$2\,Cu^{2+} + 10\,CN^- \rightleftharpoons 2[Cu(CN)_4]^{3-} + (CN)_2$$

Deoarece $C_L >> C_M$, se foloseşte relaţia (4.54):

$$[Cd^{2+}] = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{C_L^4 \cdot \beta_4} = \frac{10^{-3}}{10^{-4} \cdot 10^{17}} = 10^{-16} \text{ ioni g / L}$$

$$[Cu^+] = \frac{[Cu(CN)_4^{3-}]}{C_L^4 \cdot \beta_4} = \frac{10^{-3}}{10^{-4} \cdot 10^{29}} = 10^{-28} \text{ ioni g/L}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Să se calculeze concentrația speciilor de echilibru dintr-o soluție cupru-amoniacală.

Se dau: $C_{Cu^{2+}} = 10^{-2}$ ioni g/L, $C_{NH_3} = 10^{-3}$ moli/L și constantele de formare ale amoniacaților de cupru $K_1 = 10^1$, $K_2 = 10^4$, $K_3 = 10^3$, $K_4 = 10^2$.

Rezolvare:

$$Cu^{2+} + i\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_i]^{2+}, \quad \text{unde } i = 0,1,2,3,4.$$

Se folosesc relațiile (4.42 și 4.51):

$$\alpha_0 = \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{1}{221} = 4{,}5\cdot10^{-3} \qquad [Cu^{2+}] = 4{,}5\cdot10^{-3}\cdot10^{-2} = 4{,}5\cdot10^{-5} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{10^4\cdot10^{-3}}{221} = 4{,}5\cdot10^{-2} \qquad [Cu(NH_3)^{2+}] = 4{,}5\cdot10^{-4} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2{}^{2+}]}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{10^8\cdot10^{-6}}{221} = 4{,}5\cdot10^{-1} \qquad [Cu(NH_3)_2{}^{2+}] = 4{,}5\cdot10^{-3} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3{}^{2+}]}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{10^{11}\cdot10^{-9}}{221} = 4{,}5\cdot10^{-1} \qquad [Cu(NH_3)_3{}^{2+}] = 4{,}5\cdot10^{-3} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4{}^{2+}]}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{10^{13}\cdot10^{-12}}{221} = 4{,}5\cdot10^{-2} \qquad [Cu(NH_3)_4{}^{2+}] = 4{,}5\cdot10^{-4} \text{ ioni g/L}$$

3. Să se calculeze constanta condițională de stabilitate pentru următorii complecși:

a) $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($K_1 = 10^4$, $K_2 = 10^3$ și $K_b = 10^{-5}$)

b) $[Ag(CN)_2]^-$ ($\beta_2 = 10^{21}$ și $K_a = 10^{-9}$)

c) FeY^- ($\beta = 10^{26}$ și $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$)

în mediu de:

A) CH_3COOH 10^{-1} M ($K_a = 10^{-5}$);

B) NH_4NO_3 10^{-1} M ($K_b = 10^{-5}$);

C) $NaHCO_3$ 10^{-1} M ($K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$).

Răspuns:

A) a) $\beta_{2(H)} = 10^{-5}$; b) $\beta_{2(H)} = 10^9$; c) $\beta_{(H)} = 5\cdot10^{15}$.

B) a) $\beta_{2(H)} = 10^{-1}$; b) $\beta_{2(H)} = 10^{13}$; c) $\beta_{(H)} = 9\cdot10^{19}$.

C) a) $\beta_{2(H)} = 10^5$; b) $\beta_{2(H)} = 10^{19}$; c) $\beta_{(H)} = 10^{24}$.

4. Să se calculeze concentrația ionului Fe^{3+} dintr-o soluție de complexonat de fier (FeY^-), de concentrație 10^{-1} M cu pH=1.

Se dau: $\beta_{FeY^-} = 10^{26}$, constantele de aciditate ale EDTA -ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Răspuns: 10^{-5} ioni g/L

5. Se consideră complexonatul de calciu, CaY^{2-} de concentrație 10^{-2} moli/L. Să se calculeze concentrația ionilor de Ca^{2+}, din soluție la pH=5 și la pH=12.
Se dau: $\beta_{CaY^{2-}} = 10^{10}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$ $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

Răspuns: 10^{-3} ioni g/L ; 10^{-6} ioni g/L

6. Se consideră 90 mL soluție complexonat de cadmiu, CdY^{2-}. De câte ori scade stabilitatea complexonatului dacă se adaugă:
   a. 10 mL soluție de HCl 10^{-1} M
   b. 10 mL soluție de NH_3 1M

Se dă: $\beta_{CdY^{2-}} = 10^{16}$, $\beta_{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} = 10^{8}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$ și constantele de aciditate ale EDTA-ului ($K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$).

Răspuns: a. ≈ de $3 \cdot 10^{13}$ ori
b. ≈ de 10^{3} ori

7. În ce sens sunt deplasate echilibrele:

a. $[Fe(CN)_6]^{3-} + 6SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-} + 6CN^-$
b. $[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

Se dau: $\beta_{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 10^{31}$, $\beta_{[Fe(SCN)_6]^{3-}} = 10^{7}$, $\beta_{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} = 10^{8}$, $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{17}$

Răspuns: a. la stânga
b. la dreapta

8. Care sunt reacțiile ce au loc la adăugarea treptată a unei soluții diluate de $HgCl_2$ la o soluție concentrată de KI ?
Se dau: $K_1 = 10^{13}$, $K_2 = 10^{11}$, $K_3 = 4$, $K_4 = 2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. ECHILIBRE CU SCHIMB DE ELECTRONI

5.1. OXIDANŢI ŞI REDUCĂTORI

Reacţiile cu schimb de electroni se petrec între atomi diferiţi sau de acelaşi fel, între ioni diferiţi sau de acelaşi fel, între atomi şi ioni sau ioni şi molecule, fiind însoţite de un transfer de electroni de la reducător la oxidant.

Se consideră echilibrul:

$$\text{Donor} \rightleftharpoons \text{Acceptor} + \pi \qquad (5.1)$$

în care rolul particulei π este jucat de unul sau mai mulţi electroni.

În cazul acestor echilibre, acceptorul de electroni poartă numele de ***oxidant***, iar donorul se numeşte ***reducător***. Oxidantul se va nota cu ***Ox***, iar reducătorul se va nota cu ***Red***.

Ţinând seama de aceste considerente, echilibrul de mai sus se poate scrie:

$$\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\,e^- \qquad (5.2)$$

Echilibrul (5.2) defineşte un cuplu oxidant-reducător (cuplu redox).

5.1.1. REACŢII ÎNTRE OXIDANŢI ŞI REDUCĂTORI

Electronii, ca şi protonii, nu pot exista liberi în soluţie. Pentru ca o specie să poată ceda electroni este necesar ca în soluţie să existe o specie chimică capabilă să accepte aceşti electroni.

Pentru înţelegerea acestor procese se va considera cuplul oxido-reducător Ox_1/Red_1 în care Red_1 cedează ne^- electroni, conform echilibrului:

$$Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n\,e^- \qquad (5.3)$$

Deoarece cei n electroni nu pot exista liberi în soluţie va trebui să existe în soluţie un alt oxidant Ox_2 al cuplului Ox_2/Red_2, care să fixeze aceşti electroni:

$$Ox_2 + n\,e^- \rightleftharpoons Red_2 \qquad (5.4)$$

Echilibrele (5.3) şi (5.4) nu au semnificaţie fizică, decât dacă sunt considerate împreună.

Adunând cele două echilibre, operaţie justificată de inexistenţa electronilor liberi în soluţie, se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2 \qquad (5.5)$$

Deci, o reacție de oxidare nu se poate produce separat de o reacție de reducere, precum și reciproc, o reacție de reducere nu se poate produce separat de o reacție de oxidare, deci reacțiile cu schimb de electroni se numesc reacții de ***oxido-reducere***.

Echilibrul(5.5) se poate scrie generalizat astfel:

$$\begin{array}{l} m\,Red_1 \rightleftharpoons m\,Ox_1 + mn\,e^- \\ n\,Ox_2 + mn\,e^- \rightleftharpoons n\,Red_2 \\ \hline m\,Red_1 + n\,Ox_2 \rightleftharpoons m\,Ox_1 + n\,Red_2 \end{array} \qquad (5.6)$$

Pentru exemplificarea echilibrelor de mai sus se vor considera reacțiile între ionii Fe^{2+} și Ce^{4+}, sau Sn^{2+} și Fe^{3+}:

$$\begin{array}{l} Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \\ Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \\ \hline Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+} \end{array} \qquad (5.7)$$

sau:

$$\begin{array}{l} Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^- \\ 2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{3+} \\ \hline Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \end{array}$$

5.1.2 TĂRIA OXIDANȚILOR ȘI A REDUCĂTORILOR

Capacitatea oxidanților de a fixa electroni variază în funcție de natura și structura electronică a acestora. Aceleași considerații se pot face asupra capacității reducătorilor de a ceda electroni.

Un oxidant care are capacitate mare de a fixa electroni este un agent oxidant puternic, la fel un reducător care cedează cu ușurință electroni, este un reducător puternic. Dacă într-un cuplu redox, Ox/Red, oxidantul Ox este puternic, reducătorul său conjugat este slab.

Pentru a caracteriza tăria oxidanților și reducătorilor se va folosi constanta de echilibru a reacției cu schimb de electroni:

$$Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + e^- \qquad (5.8)$$

$$K_1 = \frac{[Ox_1]\cdot[e^-]}{[Red_1]} \qquad (5.9)$$

Constanta K_1 definită de relația (5.9) are doar un caracter absolut, deoarece în soluție nu există electroni în stare liberă; constanta K nu se poate determina experimental.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De aceea se vor folosi constantele relative de echilibru. În acest scop se va alege un cuplu redox de referinţă Red_0/Ox_0:

$$Red_0 \rightleftharpoons Ox_0 + e^- \qquad (5.10)$$

caracterizat de constanta de echilibru:

$$K_0 = \frac{[Ox_0]\cdot[e^-]}{[Red_0]} \qquad (5.11)$$

Considerând reacţia dintre cuplul redox de referinţă Red_0/Ox_0 şi cuplul redox Red_1/Ox_1 se poate scrie:

$$Red_1 + Ox_0 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_0 \qquad (5.12)$$

a cărui constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[Ox_1]\cdot[Red_0]}{[Red_1]\cdot[Ox_0]} = \frac{K_1}{K_0} \qquad (5.13)$$

deci constanta echilibrului (5.12) este egală cu raportul constantelor echilibrelor parţiale (5.8) şi (5.10). Cologaritmând relaţia (5.13) se obţine:

$$pK = pK_1 - pK_0 \qquad (5.14)$$

Se consideră cuplul de referinţă:

$$1/2H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$$

cu constanta de echilibru redox:

$$K_0 = \frac{[H^+]\cdot[e^-]}{[H_2]^{1/2}} \qquad (5.15)$$

K_0 a cuplului de referinţă (5.15) este considerată, convenţional, egală cu unitatea, pentru orice temperatură şi orice mediu.

În mod asemănător se poate considera o reacţie cu schimb de electroni între două cupluri oxido-reducătoare diferite Red_1/Ox_1 şi Red_2/Ox_2.

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2 \qquad (5.16)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest echilibru poate fi descompus în două reacţii redox raportate fiecare în parte la cuplul oxido-reducător de referinţă Red_0/Ox_0.

$$Red_1 + Ox_0 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_0 \qquad (5.17)$$

caracterizat prin constanta K de echilibru:

$$K = \frac{[Ox_1]\cdot[Red_0]}{[Red_1]\cdot[Ox_0]} = \frac{K_1}{1} = K_1 \qquad (5.18)$$

iar al doilea cuplu redox se scrie astfel:

$$Red_0 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_0 + Red_2 \qquad (5.19)$$

a cărui constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[Ox_0]\cdot[Red_2]}{[Red_0]\cdot[Ox_2]} = \frac{1}{K_2} \qquad (5.20)$$

în acest caz, constanta echilibrului (5.16) va fi:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \qquad (5.21)$$

sau

$$pK = pK_1 - pK_2 \qquad (5.22)$$

Constanta K caracterizează interacţia dintre cele două cupluri oxido-reducătoare Red_1/Ox_1 şi Red_2/Ox_2, iar K_1 şi K_2 caracterizează tăria oxidanţilor respectiva reducătorilor din cele două cupluri redox, care sunt implicate în echilibrul(5.16).

Cu cât constanta K este mai mică, cu atât $K_1 < K_2$ şi echilibrul este mai deplasat spre stânga şi cu cât constanta K este mai mare, deci $K_1 > K_2$, cu atât echilibrul va fi deplasat spre dreapta.

5.2. CELULE ELECTROCHIMICE

În reacţiile de oxido-reducere au intrat în joc electronii; aceşti electroni pot fi puşi în evidenţă prin mijloace fizice, cu ajutorul celulelor electrochimice.

O celulă electrochimică este constituită dintr-o succesiune de faze conductoare aflate în contact două câte două, dintre care cel puţin o fază este soluţia unui electrolit sau soluţia unui amestec de electroliţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se consideră o celulă electrochimică, alcătuită din două semicelule: semicelula I şi semicelula II, legate printr-o punte electrolitică, care permite trecerea curentului electric, dar împiedică amestecarea soluţiilor conţinute în aceste semicelule.

Dacă semicelula I este formată dintr-un electrod de zinc metalic introdus într-o soluţie de ioni de Zn^{2+}, iar semicelula II dintr-un electrod de Cu metalic introdus într-o soluţie de Cu^{2+}, celula electrochimică astfel obţinută este reprezentată astfel:

$$\underset{\text{I}}{Zn/Zn^{2+}} \,||\, \underset{\text{II}}{Cu^{2+}/Cu} \qquad (5.23)$$

se numeşte pila Daniell (fig. 5.1).

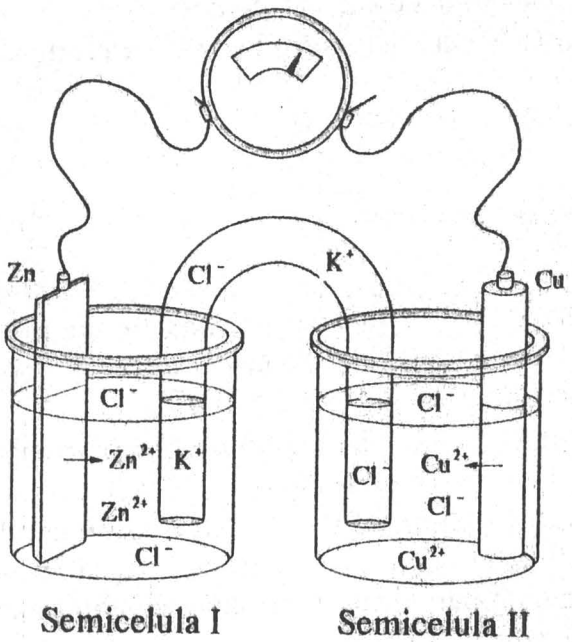


Fig. 5.1. Celula electrochimică Daniell.

Între electrodul de zinc metalic şi ionii Zn^{2+} din semicelula I se stabileşte un echilibru cu schimb de electroni:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn \qquad (5.24)$$

Dacă se aplică celulei electrochimice (5.23) o tensiune electrică externă astfel încât electrodului de zinc i se creează un deficit de electroni, consecinţa va fi trecerea unor atomi de zinc în soluţie, cedând câte doi electroni electrodului metalic şi obţinându-se ioni de Zn^{2+}. Deci echilibrul (5.24) se va produce de la dreapta la stânga.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cealaltă situaţie, în care celulei electrochimice i se aplică o tensiune electrică astfel încât electrodului de zinc i se creează un exces de electroni, echilibrul (5.24) se va deplasa spre dreapta.

Ionii de zinc astfel reduşi conduc la obţinerea atomilor de zinc care se depun pe electrodul de zinc.

În cazul electrodului de cupru şi soluţia ionilor de Cu^{2+} se stabileşte un echilibru asemănător:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad (5.25)$$

La aplicare unor tensiuni electrice electrodului de cupru se vor produce procese asemănătoare ca în cazul electrodului de zinc.

Dacă semicelulele I şi II se unesc între ele, în exterior, printr-un fir conductor şi celulei (5.23) i se aplică o tensiune electrică, astfel încât electrodului de zinc sa-i corespundă un deficit de electroni, iar electrodul de Cu un surplus de electroni, la aceşti electrozi şi în soluţiile în care sunt introduşi se vor produce următoarele echilibre:

$$\begin{array}{rcll} Zn & \rightleftharpoons & Zn^{2+} + 2e^- & \text{Semicelula I} \\ Cu^{2+} + 2e^- & \rightleftharpoons & Cu & \text{Semicelula II} \\ \hline Zn + Cu^{2+} & \rightleftharpoons & Zn^{2+} + Cu & \end{array} \qquad (5.26)$$

Reacţia (5.26) reprezintă reacţia globală care are loc în celula electrochimică (5.23), când se aplică acestuia o tensiune electrică, astfel ca electrodul de zinc să funcţioneze drept anod, iar electrodul de cupru drept catod.

În aceste condiţii, celula electrochimică va fi străbătută de un curent electric de la electrodul de zinc spre electrodul de cupru.

Dacă celulei electrochimice i se aplică o tensiune electrică de polaritate inversă şi suficient de mare, funcţia celor doi electrozi va fi şi ea inversată, electrodul de zinc va funcţiona drept catod, iar cel de cupru ca anod, curentul electric va circula de la electrodul de cupru spre cel de zinc.

5.3. Ecuaţia Lui Nernst

Reacţiile (5.24) şi (5.25) care au loc la electrozi, se pot produce şi spontan, fără ca celulei electrochimice să i se aplice o tensiune electrică din afară. Între cei doi electrozi ai semicelulelor I şi II ia naştere o diferenţă de potenţial, numită tensiune electromotoare.

Astfel, pe baza măsurării tensiunii electromotoare a celulelor electrochimice pot fi puse în evidenţă reacţiile cu schimb de electroni, care se produc la interfeţele electrod metalic / soluţie.

Reacţiile redox care se produc între un electrod metalic şi ionii dintr-o soluţie se numesc ***reacţii electrochimice***.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se consideră un sistem redox:

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$$

şi se introduce în soluţia sa un electrod confecţionat dintr-un metal inert (Pt, Au, etc) între electrod şi soluţie ia naştere o diferenţă de potenţial datorată schimbului continuu de electroni între reducător şi oxidant. Această diferenţă de potenţial se poate exprima prin ecuaţia lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.27)$$

în care:

E^0 este potenţialul normal redox care caracterizează sistemul oxido-reducător (acesta este constant pentru fiecare sistem redox în anumite condiţii);

R - constanta generală a gazelor ($8,133 \cdot 10^7$ erg/grad sau 8,313 J)

T - temperatura absolutp (în grade Kelvin);

n - numărul de electroni ce se schimbă între reducător şi oxidant;

F - reprezintă un Faraday (96496 coulombi);

[Ox] ;I [Red] - concentraţiile molare ale oxidantului şi reducătorului.

Dacă în relaţia (5.27) se înlocuiesc valorile R,T,F se obţine:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.28)$$

Se exemplu, în cazul sistemului redox:

$$Fe^{2+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$$

ionii de Fe^{2+} tind să se oxideze la Fe^{3+} prin cedarea unui electron, iar ionii Fe^{3+} tind să se reducă la Fe^{2+} prin acceptarea unui electron.

Aceste două tendinţe sunt diferite şi anume: tendinţa fierului divalent de a se oxida fiind mai mare decât tendinţa fierului trivalent de a se reduce.

De aceea, dacă se introduce în soluţia sistemului redox Fe (III) / Fe (II) un electrod de platină (sau din alt metal inert faţă de soluţie) între electrod şi soluţie ia naştere o diferenţă de potenţial.

Potenţialul redox al acestui sistem este dat de expresia:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (5.29)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul sistemelor redox practic ireversibile, când numai oxidantul sau reducătorul participă la reacție cu viteză suficient de mare, potențialul redox se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Ox] \qquad (5.30)$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg[Red] \qquad (5.31)$$

În vederea determinării potențialului standard E^0, al unui cuplu redox oarecare, conform relației (5.28) se va măsura potențialul unui electrod pentru cazul în care [Ox] = [Red], deoarece în aceste condiții $E = E^0$.

Practic nu se poate determina potențialul unui electrod și astfel se apelează la măsurarea unei diferențe de potențial (la măsurarea unei tensiuni electromotoare) între doi electrozi care fac parte dintr-o celulă electrochimică.

Determinările de potențial se fac cu ajutorul unor celule electrochimice de forma:

$$Pt \mid H_2 (P_{H_2} = 1 \text{ atm}), H^+ (1 \text{ mol} \cdot l^{-1}) \mid Ox, Red \mid Pt \qquad (5.32)$$

Semicelula I Semicelula II

Reacția redox care se produce în semicelula I este următoarea:

$$1/2\ H_2 \text{ (gaz)} \rightleftharpoons H^+ \text{ (soluție)} + e^- \qquad (5.33)$$

a cărui potențial redox este :

$$E_{H_2} = E^0_{H_2} + 0,059 \cdot \lg \frac{[H^+]}{P^{1/2}_{H_2}} \qquad (5.34)$$

P_{H_2} reprezintă presiunea parțială a hidrogenului gazos din celulă.

În condițiile menționate:

$$E_{H_2} = E^0_{H_2} = 0 \qquad (5.35)$$

deoarece P_{H_2} =1 atm, $[H^+]$= 1 ion g/L

Semicelula I este electrodul de hidrogen folosit ca electrod de referință, care este confecționat dintr-o plăcuță de platină, pe care s-a depus electrochimic un strat fin de platină fin divizată. Electrodul astfel obținut se imersează într-o soluție de concentrație în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ioni H_3O^+ egală cu 1 mol/L prin care se barbotează hidrogen gazos foarte pur, la o presiune de 1 atmosferă (fig.5.2.). În aceste condiții, electrodul de hidrogen este electrodul standard de hidrogen, care are potențialul egal cu zero prin convenție.

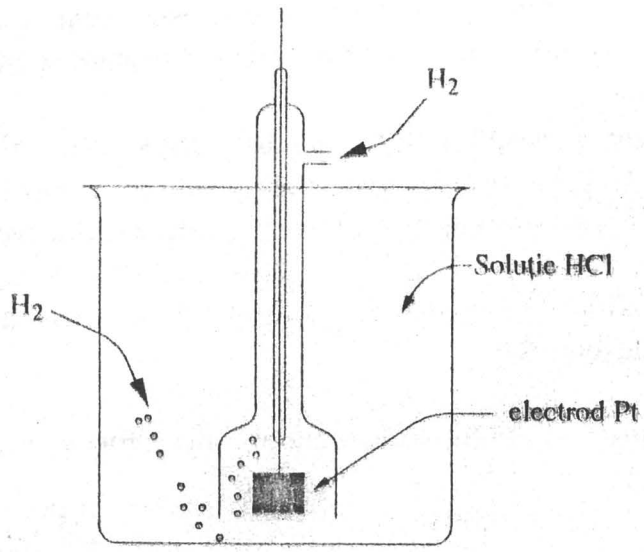


Fig. 5.2. Electrod de hidrogen.

În cazul semicelulei II, se poate scrie valoarea potențialului electrodului de platină introdus în soluția cuplurilor redox.

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.36)$$

Tensiunea electromotoare a celulei (5.32) se poate exprima ca o diferență a tensiunilor celor doi electrozi ai celulei.

$$E = E_{Ox/Red} - E_{H_2} = E^0_{Ox/Red} - E_{H_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.37)$$

sau

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.38)$$

Deci potențialul cuplului redox considerat se obține prin măsurarea diferenței de potențial dintre un electrod inert introdus într-o soluție care conține cuplul oxido-reducător și un electrod de hidrogen în condițiile standard.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă în soluția unui sistem redox concentrațiile oxidantului și reducătorului sunt egale, raportul [Ox]/[Red] = 1, iar expresia potențialului redox devine:

$$E = E^0_{Ox/Red}, \qquad E^0_{Ox/Red} \text{ fiind potențialul standard redox} \qquad (5.39)$$

Prin urmare, potențialul standard redox este egal cu potențialul electrodului indicator introdus în soluția unui sistem redox, în care concentrațiile oxidantului și reducătorului sunt egale.

Această definiție a potențialelor standard redox este valabilă numai în soluții cu forța ionică nulă ($\mu = 0$, și factorii de activitate $f_{ox} = f_{red} = 1$, caz în care a = c)

Potențialele standard ale cuplurilor redox permit ordonarea acestora într-o anumită succesiune.

În tabelul 8, oxidanții considerați se succed în ordinea crescătoare a tăriei, iar reducătorii în ordine descrescătoare.

Tabelul 5.1. Potențialele standard ale câtorva cupluri redox

Cuplul redox	E^0 (V) (25°C)
K^+/K	-2,92
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,41
V^{3+}/V^{2+}	-0,23
H^+/H_2	0,00 (la P_{H_2} =1 atm)
Cu^{2+}/Cu^+	+0,16
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	0,54
I_2/I^-	0,62
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,78
Ag^+/Ag	0,80
Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	0,91
Br_2/Br^-	1,09
O_2/O^{2-}	1,23
Cl_2/Cl^-	1,41
Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,68
Pb^{4+}/Pb^{2+}	1,75
Ag^{2+}/Ag	1,98
F_2/F^-	2,87

Cu cât un cuplu are un potențial standard mai mare (în sensul pozitiv), cu atât oxidantul acestui cuplu este mai tare, iar reducătorul conjugat mai slab.

Un oxidant oarecare din tabelul 5.1., va putea principial să reacționeze cu toți reducătorii din tabel care sunt situați deasupra sa.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acțiunea unui oxidant asupra unui reducător al altui cuplu este cu atât mai energică cu cât diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri este mai mare.

Un reducător oarecare poate reacționa, în principiu cu toți oxidanții altor cupluri situați în tabelul 8 sub el, reducându-i.

5.4. Potențialul Standard Aparent

Având în vedere că oxidanții și reducătorii sunt de obicei electroliți tari și că reacțiile redox se desfășoară în anumite condiții experimentale (pH, concentrație, electroliți străini, forță ionică, etc.) echilibrele sistemelor oxido-reducătoare nu sunt determinate de concentrațiile molare ale oxidantului și reducătorului, ci de activitățile lor.

Prin urmare, expresia corectă a potențialului redox este:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot f_{ox}}{[Red] \cdot f_{red}} \qquad (5.40)$$

f_{ox} și f_{red} fiind coeficienții de activitate ai oxidantului și reducătorului.

În analiza chimică se urmărește determinarea concentrațiilor reale; pentru aceasta este necesar ca echilibrul oxido-reducător să se producă într-o soluție în care se găsește un electrolit suport în mare exces față de concentrația speciilor Ox și Red și care este inert față de echilibrul:

$$Red \rightleftharpoons Ox + ne^- \qquad (5.41)$$

În aceste condiții, tăria ionică a soluției este constantă și astfel coeficienții de activitate f_{ox} și f_{red} vor fi și ei constanți și independenți de raportul [Ox]/[Red] și relația (5.40) devine:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.42)$$

sau:

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.43)$$

în care:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}} \qquad (5.44)$$

iar $E^{0'}$ se numește ***potențial standard aparent***.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Relaţia (5.43) este deci valabilă la o tărie ionică dată. Dacă tăria ionică sau pH-ul soluţiei în care se produce echilibrul (5.41) se modifică, se va modifica şi potenţialul standard aparent al cuplului redox considerat.

5.5. Factorii Care Influenţează Potenţialul Redox

Potenţialul redox al unui sistem redox este influenţat de mai mulţi factori printre care: precipitarea, complexarea oxidantului sau a reducătorului, pH-ul, etc.

5.5.1. Influenţa precipitării

Precipitarea oxidantului scade valoarea raportului [Ox]/[Red] şi deci şi valoarea potenţialului redox. Dacă se precipită reducătorul, scade concentraţia acestuia şi creşte valoarea raportului [Ox]/[Red], deci şi potenţialul redox. Pentru exemplificare se consideră reacţia:

$$2\,Cu^{2+} + 4\,I^- \rightleftharpoons 2\,CuI + I_2 \qquad (5.45)$$

care implică două sisteme redox şi anume:

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \; ; \qquad E = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \qquad E^0 = 0{,}17\ V$$

şi

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \; ; \qquad E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \qquad E^0 = 0{,}54\ V$$

Având în vedere că potenţialul normal redox al sistemului $I_2/2I^-$ este mai mare decât potenţialul redox al sistemului Cu^{2+}/Cu^+, reacţia de oxidare a iodurii cu ioni de cupru, nu ar trebui să aibă loc. Cum însă Cu (I) precipită cu excesul de iodură sub formă de CuI, greu solubilă, valoarea raportului $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$, creşte considerabil şi odată cu acesta creşte şi valoarea potenţialului redox al sistemului Cu(II)/Cu(I), astfel încât oxidarea iodurii este posibilă. Considerând că se lucrează cu o soluţie de Cu(II) de concentraţie 10^{-2} ioni g/L, iar soluţia de iodură are concentraţia de 10^{-1} ioni g/L şi cunoscând produsul de solubilitate al CuI, se poate calcula concentraţia ionilor Cu^+ şi apoi valoarea potenţialului redox:

$$[Cu^+] = \frac{K_{sp}}{I^-} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1{,}1 \cdot 10^{-11} \qquad (5.46)$$

şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]} = 0{,}17 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{10^{-2}}{1{,}1 \cdot 10^{-11}} = 0{,}67 \text{ V} \qquad (5.47)$$

Reacţia de precipitare a ionului Cu^+ a dus la mărirea potenţialului şi a făcut posibilă oxidarea iodurii.

5.5.2. Efectul complexării

Complexarea influenţează potenţialul redox în acelaşi mod, ca reacţia de precipitare.

Astfel, prin complexarea oxidantului, potenţialul redox scade, iar prin complexarea reducătorului potenţialul creşte. În acest caz variaţia potenţialului redox depinde şi de stabilitatea complecşilor ce se formează şi anume cu cât stabilitatea complecşilor este mai mare, cu atât variaţia potenţialului redox este mai mare.

De exemplu, în cazul sistemului redox:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = 0{,}771 \text{ V} \qquad (5.48)$$

oxidantul participă la echilibrul de complexare

$$Fe^{3+} + 6\,F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-} \qquad (5.49)$$

care este caracterizat de constanta de stabilitate:

$$\beta_6 = \frac{[FeF_6]^{3-}}{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]^6} \qquad (5.50)$$

În acest caz potenţialul redox al sistemului (5.48) este :

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (5.51)$$

va scădea deoarece raportul $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ scade. Pentru evaluarea cantitativă a modificărilor proprietăţilor oxido-reducătoare ale soluţiei se va calcula concentraţia $[Fe^{3+}]$, ţinând seama de constanta de formare β_6 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{[FeF_6{}^{3-}]}{\beta_6 \cdot [F^-]^6}$$

care substituită în relaţia (5.51) rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[FeF_6^{3-}]}{\beta_6 \cdot [F^-]^6 \cdot [Fe^{2+}]} \qquad (5.52)$$

sau

$$E = \underset{E_0}{0{,}771} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{1}{\beta_6} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[FeF_6^{3-}]}{[F^-]^6 \cdot [Fe^{2+}]} \qquad (5.53)$$

Din relaţia (5.53) se observă că se poate defini un nou potenţial standard:

$$E^{0'} = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{1}{\beta_6} \qquad (5.54)$$

acest potenţial standard aparent $E^{0'}$ caracterizează noul echilibru:

$$Fe^{2+} + 6\,F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-} + e^- \qquad (5.55)$$

care se produce cu schimb de electroni şi ioni.

Sunt cazuri în care atât oxidantul cât şi reducătorul participă la o reacţie de complexare .

Se consideră sistemul oxido-reducător:

$$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e^- \qquad (5.56)$$

al cărui potenţial redox are expresia:

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \qquad (5.57)$$

În prezenţă de amoniac, în cantitate mare, ionii Co^{3+} şi Co^{2+} vor fi angajaţi în reacţii de complexare de tipul:

$$Co^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$$
$$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

caracterizate de constantele totale de stabilitate:

$$\beta_6 = \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}] \cdot [NH_3]^6} \qquad \beta_6' = \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co^{3+}] \cdot [NH_3]^6} \qquad (5.58)$$

Din valorile constantelor de formare se calculează concentraţiile $[Co^{2+}]$ şi $[Co^{3+}]$:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[Co^{2+}] = \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{\beta_6 \cdot [NH_3]^6}$$

$$[Co^{3+}] = \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{\beta_6' \cdot [NH_3]^6}$$

În acest caz valoarea potențialului redox devine:

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{\beta_6 \cdot [Co(NH_3)_6^{3+}]}{\beta_6' \cdot [Co(NH_3)_6^{2+}]} \qquad (5.59)$$

sau

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{\beta_6}{\beta_6'} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} \qquad (5.60)$$

Valoarea potențialului standard aparent $E^{0'}$ este:

$$E^{0'} = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{\beta_6}{\beta_6'} \qquad (5.61)$$

și caracterizează noul sistem redox:

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \qquad (5.62)$$

Cunoscând valorile potențialului standard $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}84$ V și valorile constantelor de formare: $\beta_6 = 10^6$ și $\beta_6' = 10^{36}$ se obține:

$$E = 1{,}84 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{10^6}{10^{36}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$$

sau

$$E = 0{,}010 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} \qquad (5.63)$$

Valoarea potențialului standard aparent al sistemului redox (5.62) este de numai 0,010 V față de 1,84 V al sistemului Co^{3+}/Co^{2+}.

Noul sistem redox este reducător în raport cu sistemul (5.56), aceasta se datorește micșorării concentrației celor două specii Co^{3+} și Co^{2+} și respectiv raportului $[Co^{3+}]/[Co^{2+}]$.

Influența complexării este și mai pronunțată pentru același sistem redox, dar în prezență de ioni de CN^-, în cantitate suficientă când se formează complecșii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Co^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$$

şi

$$Co^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{3-}$$

caracterizaţi de constantele de stabilitate $\beta_6 = 10^{22}$ şi $\beta_6' = 10^{66}$.

Asemănător cuplului precedent se determină concentraţiile $[Co^{3+}]$ şi $[Co^{2+}]$ din valorile constantelor de stabilitate iar valoarea potenţialului redox devine:

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{10^{22}}{10^{66}} + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Co(CN)_6{}^{3-}]}{[Co(CN)_6{}^{4-}]} \qquad (5.64)$$

în prezenţa ionilor CN^-, noul sistem redox este:

$$[Co(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{3-} + e^- \qquad (5.65)$$

al cărui potenţial standard aparent $E^{0'}$ devine:

$$E^{0'} = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{10^{22}}{10^{66}} = -0{,}76\ V \qquad (5.66)$$

Valoarea $E^{0'}$ arată că noul sistem este reducător.

În exemplele pe care le-am considerat, ligandul care a participat la reacţia de complexare a fost în exces.

Dacă însă concentraţia ligandului este mai mică şi echilibrele de complexare nu sunt deplasate complet către dreapta, potenţialul standard aparent $E^{0'}$ va depinde şi de concentraţia ligandului în sistem. Se va arăta acest lucru, considerând sistemul redox (5.48), dar generalizăm raţionamentul şi notăm ligandul cu A, când se formează mai mulţi complecşi succesivi atât cu Fe^{3+} cât şi cu Fe^{2+}. În acest caz concentraţiile totale ale ionilor Fe^{3+} şi Fe^{2+} se pot scrie:

$$C_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}] \cdot \left(1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \ldots + \beta_N[A]^N\right) \qquad (5.67)$$

$$C_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] \cdot \left(1 + \beta_1'[A] + \beta_2'[A]^2 + \ldots + \beta_N'[A]^N\right) \qquad (5.68)$$

în care β_N şi β_N' sunt constantele totale de stabilitate ale complecşilor formaţi de A cu ioni de Fe^{3+}, respectiv Fe^{2+}, iar prin N şi N' gradul maxim de complecşi în aceste două serii de compuşi succesivi. Cunoscând valorile constantelor succesive şi concentraţia ligandului se pot calcula gradele de formare ale speciilor complexe (v. cap.4.4).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha_{0_{Fe^{3+}}} = \frac{[Fe^{3+}]}{C_{Fe^{3+}}} \qquad \alpha_{0_{Fe^{2+}}} = \frac{[Fe^{2+}]}{C_{Fe^{2+}}} \qquad (5.69)$$

În acest context expresia potențialului (5.51) devine:

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{\alpha_{0_{Fe^{3+}}}}{\alpha_{0_{Fe^{2+}}}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \qquad (5.70)$$

sau

$$E = E^{0'} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \qquad (5.71)$$

Potențialul standard aparent, $E^{0'}$ depinde în acest caz atât de constantele de stabilitate ale complecşilor formați în sistem cât şi de concentrația ligandului. Caracterul reducător sau oxidant al unei specii chimice simple poate fi deci influențat prin reacții competitive de complexare, care vor schimba valoarea potențialului standard. Această schimbare depinde atât de tăria complecşilor formați (constantele β_N şi β_N') cât şi de concentrația agentului de complexare.

5.5.3. Influența pH-ului

Influența pH-ului asupra potențialului redox al sistemelor oxido-reducătoare se constată atunci când speciile participante la echilibrul cu transfer de electroni, conține în moleculă şi oxigen.

În cazul echilibrului redox:

$$Ox + ne^- + q\,H^+ \rightleftharpoons Red + q/2\,H_2O \qquad (5.72)$$

caracterizat de potențialul redox:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox] \cdot [H^+]^q}{[Red]} \qquad (5.73)$$

sau

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{n} q \cdot pH + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.74)$$

care odată cu scăderea pH-ului potențialul va creşte şi invers, cu creşterea pH-ului potențialul va scădea.

Astfel vom considera sistemul redox:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

al cărui potențial redox este :

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5}8 \cdot pH + \frac{0,059}{5} \cdot \lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

Astfel, într-o soluție de H_2SO_4 1N (pH = 0) $E^0 = 1,54$ V, iar la pH = 5 $E^0 = 1,23$ V.

Influența ionilor de hidrogen este percepută și în cazul sistemelor redox în care unul din componenți participă la un echilibru cu schimb de protoni.

Astfel, se va considera sistemul redox:

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad (5.75)$$

al cărui potențial este :

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (5.76)$$

Ionul de Fe^{3+} poate participa și la un echilibru cu schimb de protoni (reacție de hidroliză) :

$$Fe^{3+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H_3O^+ \qquad (5.77)$$

a cărui constantă de echilibru este:

$$K_1 = \frac{[Fe(OH)^{2+}] \cdot [H_3O^+]}{[Fe^{3+}]} = 10^{-2,43} \qquad (5.78)$$

În cazul în care echilibrul (5.77) se produce simultan cu echilibrul redox (5.75), potențialul de electrod la 25° C este:

$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg\frac{[Fe(OH)^{2+}] \cdot [H_3O^+]}{[Fe^{3+}] \cdot K_1} \qquad (5.79)$$

sau:

$$E = 0,771 - 0,059 \cdot \lg K_1 + 0,059 \cdot \lg\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{2+}]} - 0,059 \cdot pH \qquad (5.80)$$

Din relația (5.80) se observă că potențialul redox este funcție de pH, iar dacă ținem seama de valoarea constantei $K_1 = 10^{-2,43}$, valoarea potențialului va fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = 0{,}914 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{2+}]} - 0{,}059 \cdot pH \qquad (5.81)$$

potențialul care caracterizează echilibrul:

$$Fe^{2+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + e^- + H_3O^+ \qquad (5.82)$$

echilibru cu schimb de protoni și electroni.

Domeniul de pH în care are loc influența acestuia asupra potențialului redox este dat de valoarea constantei K_1 a echilibrului (5.77).

Dacă logaritmăm această expresie se obține:

$$\lg\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = -2{,}43 + pH \qquad (5.83)$$

sau pentru pH = 2,43:

$$[Fe(OH)^{2+}] = [Fe^{3+}]$$

adică jumătate din concentrația inițială de ioni ferici din soluție s-a transformat în $Fe(OH)^{2+}$. Ionul $Fe(OH)^{2+}$, poate reacționa în continuare, cu apa conform echilibrului:

$$Fe(OH)^{2+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H_3O^+ \qquad (5.84)$$

a cărui constantă de echilibru este:

$$K_2 = \frac{[Fe(OH)_2^+]\cdot[H_3O^+]}{[Fe(OH)^{2+}]} = 10^{-4{,}69} \qquad (5.85)$$

Expresia potențialului redox devine:

$$E = 0{,}914 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{1}{K_2} + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{2+}]} - 0{,}118 \cdot pH \qquad (5.86)$$

Înlocuind valoarea constantei K_2 se obține:

$$E = 1{,}191 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{2+}]} - 0{,}118 \cdot pH \qquad (5.87)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Potențialul redox astfel obținut reprezintă cuplul $Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$, corespunzător echilibrului:

$$Fe^{2+} + 4\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + e^- + 2\,H_3O^+ \qquad (5.88)$$

Domeniul de pH în care este valabil potențialul redox corespunzător relației (5.86) se obține prin logaritmarea relației (5.85):

$$\lg \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe(OH)^{2+}]} = -4{,}69 + pH$$

Astfel, la pH = 4,69, $[Fe(OH)_2^+] = [Fe(OH)^{2+}]$ adică jumătate din concentrația ionilor $Fe(OH)^{2+}$ este transformată în $Fe(OH)_2^+$. Dacă pH-ul soluției crește se poate forma $Fe(OH)_3$ greu solubil.

În figura 5.3. s-a reprezentat diagrama potențial-pH pentru sistemul Fe - HOH, considerând echilibrele (5.75), (5.77) și (5.88).

Acest tip de diagramă permite să delimiteze formele de predominare ale speciilor cuplului redox. Pe diagramă au fost trasate și verticalele care delimitează formele de predominare ale speciilor cuplului acid-bază implicat în zona respectivă de pH.

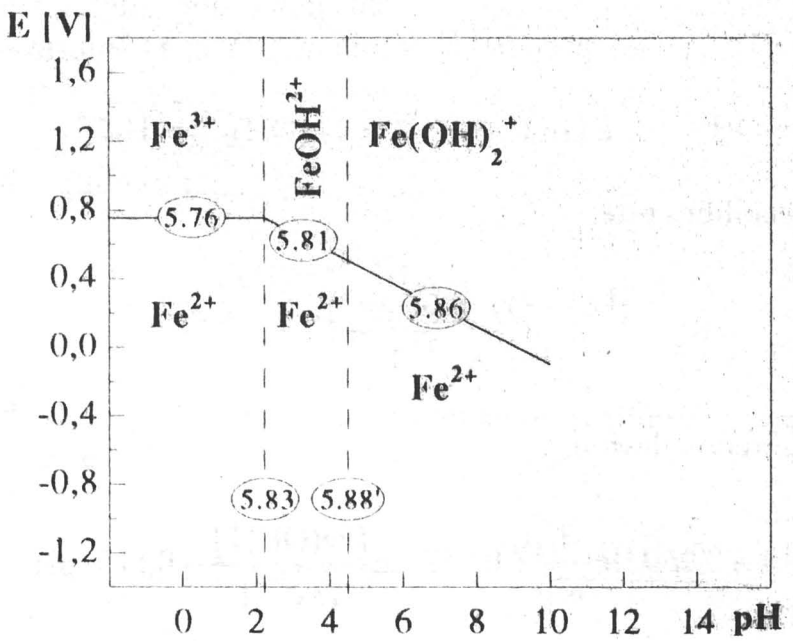


Fig. 5.3. Diagrama potențial – pH pentru sistemul Fe-HOH, la 25^0 C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.6. r_{H_2}-ul

În afara potențialului redox E, pentru caracterizarea unui sistem oxido-reducător, se mai poate utiliza și o altă mărime, notată r_{H_2} (sau rH), prin analogie cu noțiunea de pH. r_{H_2}-ul reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației de hidrogen molecular sau presiunii parțiale a acestuia, în soluție:

$$r_{H_2} = - \lg [H_2] = - \lg p_{H_2} \tag{5.89}$$

Pentru obținerea acestei mărimi se consideră echilibrul redox:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 \tag{5.90}$$

care se stabilește la suprafața unui electrod de hidrogen.

Potențialul redox al electrodului de hidrogen, este dat de ecuația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} \tag{5.91}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \tag{5.92}$$

iar prin convenție, potențialul standard al electrodului de hidrogen este zero, $E^0 = 0$. Ținând seama de definiția r_{H_2}-ului și trecând la logaritm zecimal,, pentru 25°C ecuația (5.92) devine:

$$E = 0{,}029 \cdot r_{H_2} - 0{,}059 \cdot pH \tag{5.93}$$

de unde:

$$r_{H_2} = \frac{E}{0{,}029} + 2 \cdot pH \tag{5.94}$$

Din relația (5.94) se observă că r_{H_2}-ul unei soluții depinde de pH-ul acesteia. În cazul sistemelor al.căror potențial redox E este independent de pH, valoarea r_{H_2} reprezintă o mărime caracteristică pentru sistemul redox respectiv. În marea majoritatea cazurilor însă, potențialul redox este influențat de pH-ul soluției. În cazul sistemelor redox influențate de pH, r_{H_2}-ul poate servi la aprecierea cantitativă a sistemului redox.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Noțiunea de r_{H_2} are o importanță deosebită pentru procesele redox biologice, știut fiind faptul că celulele aerobe trăiesc numai la r_{H_2}-uri mai mari decât 14, în timp ce celulele anaerobe trăiesc la r_{H_2}-uri mai mici decât 13.

5.7. Constanta Echilibrului Redox

Se consideră următoarea reacție redox:

$$\begin{array}{rcl} m\,Red_1 & \rightleftharpoons & m\,Ox_1 + mn\,e^- \\ n\,Ox_2 + mn\,e^- & \rightleftharpoons & n\,Red_2 \\ \hline m\,Red_1 + n\,Ox_2 & \rightleftharpoons & m\,Ox_1 + n\,Red_2 \end{array} \qquad (5.95)$$

Reacția totală (5.95) este caracterizată de constanta de echilibru K:

$$K = \frac{[Ox_1]^m \cdot [Red_2]^n}{[Red_1]^m \cdot [Ox_2]^n} \qquad (5.96)$$

În momentul în care puterea reducătoare a lui Red_1 va fi egală cu puterea oxidantă a lui Ox_2 se poate scrie:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{mn} \lg \frac{[Ox_1]^m}{[Red_1]^m}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{mn} \lg \frac{[Ox_2]^n}{[Red_2]^n}$$

La echilibru $$E_1 = E_2 \qquad (5.97)$$

Se ordonează termenii și se obține:

$$\frac{0{,}059}{mn} \lg \frac{[Ox_1]^m \cdot [Red_2]^n}{[Red_1]^m \cdot [Ox_2]^n} = E_2^0 - E_1^0 \qquad (5.98)$$

sau:

$$\frac{0{,}059}{mn} \lg K = E_2^0 - E_1^0 \qquad (5.99)$$

de unde:

$$K = 10^{\frac{mn\left(E_2^0 - E_1^0\right)}{0{,}059}} \qquad (5.100)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din valoarea constantei se observă că echilibrul redox (5.95) este cu atât mai deplasat spre dreapta, cu cât diferența dintre potențialele standard va fi mai mare și cu cât numărul de electroni schimbați în reacție va fi mai mare.

Exemplu de calcul. Reacția de oxidare a fierului bivalent cu ceriu tetravalent:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

pentru care:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771 \text{ V și } E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}680 \text{ V}$$

Constanta de echilibru are valoarea:

$$K = \frac{[Fe^{3+}]\cdot[Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}]\cdot[Ce^{4+}]} = 10^{\frac{(1{,}680-0{,}771)}{0{,}059}} = 10^{15{,}4}$$

5.8. Amfoliți Redox

Se spune despre o substanță că este amfolit redox, atunci când poate atât să primească cât și să cedeze electroni, adică atunci când poate funcționa atât ca oxidant cât și ca reducător. Un astfel de sistem redox, corespunzător unui amfolit redox este:

$$V^{4+} \rightleftharpoons V^{5+} + e^-$$

respectiv

$$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2\,H^+ + e^- \qquad E^{0'} = 1{,}30 \text{ V}$$

în soluție de H_2SO_4 8 N.

Ionul V^{4+} reacționează și ca oxidant în soluție de H_2SO_4 1 N, conform echilibrului:

$$V^{4+} + e^- \rightleftharpoons V^{3+}$$

respectiv

$$VO^{2+} + e^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O \qquad E^{0'} = 0{,}36 \text{ V}$$

Ionul V^{4+} este deci un amfolit redox:

$$2\,V^{4+} \rightleftharpoons V^{5+} + V^{3+} \qquad (5.101)$$

Reacția (5.101) este o reacție de dismutație redox sau o reacție de autooxidoreducere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.9. Soluții Tampon Redox

O soluție tampon redox estre aceea care poate reacționa atât cu oxidanții cât și cu reducătorii și se opune la variațiile mari ale potențialului, odată cu adaosul acestora.

O asemenea soluție trebuie să conțină atât un reducător care să furnizeze electroni oxidantului care se adaugă, cât și un oxidant care să poată primi electroni de la reducătorul care se adaugă.

Toate soluțiile sistemelor redox reversibile sunt soluții tampon redox. Astfel, soluția care conține ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} sau Sn^{2+} și Sn^{4+} sunt soluții tampon redox, deoarece pot reacționa atât cu oxidanții cât și cu reducătorii.

Forța de tamponare a soluțiilor tampon redox se definește cu ajutorul indicelui de tamponare, notat cu *i* care se exprimă prin raportul dintre adaosul de oxidant sau reducător N, exprimat în echivalenți la litru și variația corespunzătoare a potențialului:

$$i = \frac{dN}{dE} \tag{5.102}$$

Spre exemplificare, se va considera un amestec în cantități echivalente de sare ferică și o sare feroasă, ale căror concentrații sunt 10^{-1} N.

Potențialul acestei soluții va fi:

$$E = E^0 + 0{,}059\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}771\ V$$

deoarece $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$.

Adăugăm acestui amestec o soluție de $KMnO_4$ 10^{-1} N, astfel încât concentrația sării feroase să scadă cu 10%, atunci:

$$[Fe^{2+}] = 0{,}1 - 0{,}01 = 9 \cdot 10^{-2}\ N \quad \text{și} \quad [Fe^{3+}] = 0{,}1 + 0{,}01 = 0{,}11\ N$$

În aceste condiții valoarea potențialului va fi:

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{0{,}11}{9 \cdot 10^{-2}} = 0{,}776\ V$$

Dacă se adaugă un reducător, de exemplu o soluție de $SnCl_2$ 10^{-1} N, astfel încât concentrația sării ferice să scadă cu 10% atunci:

$$[Fe^{2+}] = 0{,}11\ N \quad \text{și} \quad [Fe^{3+}] = 9 \cdot 10^{-2}\ N$$

Potențialul sistemului va fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{9 \cdot 10^{-2}}{0{,}11} = 0{,}766 \text{ V}$$

Modificare potențialului sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} la adăugarea de oxidant sau reducător este deosebit de mică, astfel se explică capacitatea de tamponare a acestor sisteme.

5.10. Caracterul Oxidant Și Reducător Al Apei

Moleculele de apă cât și ionii săi pot fi angajate în echilibre cu schimb de electroni. Apa, în echilibrele redox, poate juca rolul de reducător conform echilibrului:

$$2\,H_2O - 4\,e^- \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ \qquad (5.103)$$

sau

$$2\,O^{2-} - 4\,e^- \rightleftharpoons O_2$$

caracterizat de potențialul:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{4} \cdot \lg \frac{p_{O_2} \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2} \qquad (5.104)$$

pentru o soluție apoasă saturată în oxigen la $p_{O_2} = 1\,\text{atm}$. În aceste condiții potențialul va avea valoarea:

$$E = E^0 - 0{,}059 \cdot pH \qquad (5.105)$$

Potențialul standard al cuplului HOH/O_2 este $E^0_{O_2/2O^{2-}} = 1{,}23$ V iar relația (5.105) devine:

$$E = 1{,}23 - 0{,}059 \cdot pH \qquad (5.106)$$

Apa poate juca și rol de oxidant, potrivit echilibrului:

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,HO^- \qquad (5.107)$$

sau

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$$

caracterizat de potențialul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \qquad (5.108)$$

sau pentru o soluție apoasă saturată în hidrogen la $p_{H_2} = 1$ atm, potențialul devine:

$$E = E^0 - 0,059 \cdot pH \qquad (5.109)$$

Potențialul standard al cuplului H_2O/H_2 sau H^+/H_2 fiind $E^0 = 0,0$ V, relația (5.109) devine:

$$E = -0,059 \cdot pH \qquad (5.110)$$

Potențialele de oxidare și de reducere ale apei sunt deci dependente de pH-ul soluției așa cum rezultă și din fig. 5.4., unde este reprezentată diagrama tensiune – pH a apei.

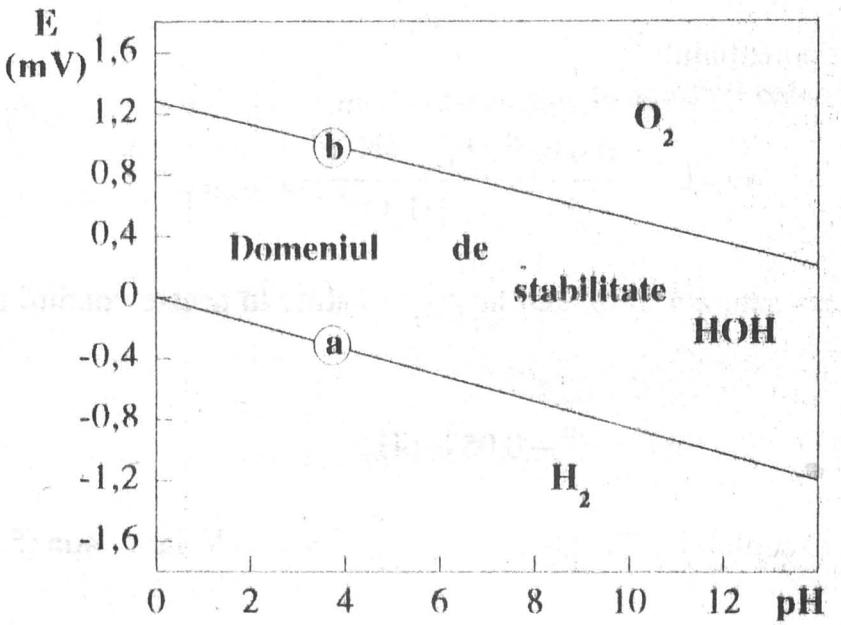


Fig. 5.4. Diagrama tensiune – pH a apei.

Pe diagrama din fig. 5.4. au fost trasate dreptele a și b care reprezintă condițiile de echilibru ale reacției de reducere a apei în hidrogen gazos și de oxidare a apei la oxigen gazos, la o presiune parțială a hidrogenului sau oxigenului de 1 atm la 25^0 C.

În zona de sub dreapta a, presiunea de echilibru a hidrogenului este mai mare de 1 atm și deci apa tinde să se reducă cu degajare de H_2.

În zona de deasupra dreptei b, presiunea de echilibru a oxigenului este mai mare de 1 atm și ca atare apa tinde să se oxideze cu degajare de oxigen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Între cele două drepte a şi b presiunea de echilibru a hidrogenului şi oxigenului sunt ambele mai mici de 1 atm. În această zonă apa este stabilă şi acest lucru este valabil nu numai pentru apa pură, dar în primă aproximaţie şi pentru soluţiile apoase diluate.

Pentru ca o soluţie apoasă de reducător sau oxidant să fie stabilă este necesar ca potenţialele standard ale acestora să fie cuprinse în intervalul de stabilitate redox al apei (0,00 V până la 1,23 V), sau dacă au potenţiale mai oxidante, respectiv mai reducătoare, reacţia redox dintre aceste specii şi molelculele de apă, trebuie să se producă cu viteză neglijabilă.

Dacă se dizolvă un oxidant în apă, acesta nu poate exista în stare pură în soluţie apoasă. În ecuaţia lui Nernst concentraţia de reducător [Red] ar trebui să fie nulă, iar valoarea potenţialului E să devină infinit.

Practic acest lucru nu se întâmplă, deoarece o parte din oxidant trece în reducătorul său conjugat ca o consecinţă a angajării moleculelor de apă în echilibrul redox.

De exemplu, într-o soluţie în care ar trebui să existe numai o sare cerică, deci în care $[Ce^{3+}] = 0$, potenţialul E ar trebui să aibă valoarea ∞. Experimental se măsoară o valoare bine determinată, deoarece ionul ceric se reduce formându-se ionul ceros Ce^{3+}.

$$4\,Ce^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Ce^{3+} + 4\,H^+ + O_2 \qquad (5.111)$$

Reacţia (5.111) se produce până în momentul în care puterea oxidantă a Ce^{4+} devine egală cu puterea reducătoare a apei.

Dacă în soluţia avem numai ionul reducător Ce^{3+}, potenţialul ar urma să aibă valoarea $-\infty$. Practic, în mediu apos nu se poate prepara o soluţie care să conţină numai specia reducătoare deoarece intervin moleculele de apă cu proprietăţi oxidante, conform echilibrului:

$$2\,Ce^{3+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Ce^{4+} + H_2 + 2\,HO^- \qquad (5.112)$$

În concluzie se poate afirma că nu se pot prepara, în exclusivitate soluţii de reducător sau oxidanţi, ci numai soluţii de sisteme redox în care predomină oxidantul sau reducătorul.

5.11. Aplicaţii Analitice Ale Reacţiilor Redox

Reacţiile redox au numeroase aplicaţii analitice la separări, dizolvări precum şi la determinări cantitative.

Pentru separarea cationilor din subgrupa arsenului de cei din subgrupa cuprului, precipitatele de sulfuri se tratează cu polisulfură de amoniu, în care se dizolvă numai sulfurile de arsen , stibiu şi staniu, conform reacţiilor redox:

$$M_2S_3 + 2\,(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_3MS_4 \;; \qquad M = As, Sb$$
$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţiile redox se utilizează şi la dizolvarea unor combinaţii greu solubile. Astfel, sulfurile cationilor din subgrupa cuprului se dizolvă în acid azotic, prin reacţii redox:

$$3\ MS + 8\ HNO_3 = 3\ M(NO_3)_2 + 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O\ ;\quad M = Pb, Cu, Cd$$

$$M_2S_3 + 8\ HNO_3 = 2\ M(NO_3)_3 + 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O\ ;\quad M = Bi$$

Sulfurile de Hg (II), Co (II) şi Ni (II) se dizolvă în apă regală, prin reacţii redox:

$$3\ MS + 2\ HNO_3 + 6\ HCl = 3\ MCl_2 + 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O$$

Tot în clasa reacţiilor se includ şi reacţiile de dismutaţie, induse, catalitice.

Reacţiile de dismutaţie (disproporţionare sau autooxidoreducătoare) sunt cazuri particulare ale reacţiilor redox. Ele decurg cu schimb de electroni, dar acest schimb se face între atomi de acelaşi fel sau între ioni diferiţi din cadrul aceleiaşi molecule. O reprezentare generală a reacţiei de dismutaţie, pentru cationi este următoarea:

$$2\ M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+m)+} + M^{(n-m)+},$$

în care unul dintre cei doi cationi este oxidant, iar celălalt este reducător. În acest mod se dismută cationii metalelor nobile sau seminobile:

$$3\ Au^{+} \rightleftharpoons Au^{3+} + 2\ Au$$
$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$$
$$2\ Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

Având în vedere aceste reacţii trebuie reţinut că pentru conservarea soluţiilor acestor cationi, trebuie să se introducă spirale de aur sau cupru sau câteva picături de mercur elementar, pentru deplasarea echilibrelor de dismutaţie spre stânga.

În alte cazuri se dismută atomi de acelaşi fel, în anumite condiţii aşa cum se întâmplă la dizolvarea clorului în apă sau hidroxid alcalin:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO \qquad HClO \rightleftharpoons HCl + 1/2\ O_2$$
$$Cl_2 + NaOH \rightleftharpoons NaCl + NaClO \qquad NaClO \rightleftharpoons NaCl + 1/2\ O_2$$

Foarte interesantă este dismutaţia iodului în mediu alcalin , când rezultă iodură şi hipoiodit:

$$I_2 + 2\ NaOH \rightleftharpoons NaI + NaIO + H_2O$$

Această dismutaţie poate fi împiedicată prin precipitarea ionilor hidroxid cu ioni de magneziu. Hidroxidul de magneziu care se formează adsoarbe iodul elementar, colorându-se în roşu-brun; reacţia serveşte la identificarea magneziului şi a iodului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Mg^{2+} + 2\,HO^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \ldots\ldots I_2$$

Reacţiile de dismutaţie sunt utilizate la identificarea ionului Hg_2^{2+}, când se face şi separarea clorurilor AgCl şi Hg_2Cl_2 cu amoniac:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = Hg\begin{cases} Cl \\ NH_2 \end{cases} + Hg^0 + NH_4Cl$$

Au loc reacţii de dismutaţie între atomi diferiţi din cadrul aceleiaşi molecule, cum este cazul descompunerii termice a AsH_3 şi SbH_3 (proba Marsch-Liebig), când arsenul se depune după punctul de încălzire, iar stibiul înainte de acest punct, reacţia serveşte la identificarea arsenului şi stibiului:

$$2\,AsH_3 \rightleftharpoons 2\,As + 3\,H_2 \;;\; 2\,SbH_3 \rightleftharpoons 2\,Sb + 3\,H_2$$

O altă clasă de reacţii redox sunt reacţiile induse, care sunt tot cazuri particulare.

În reacţiile induse, timpul de stabilire a echilibrului este micşorat datorită unei alte reacţii care se desfăşoară cu viteză mare. În desfăşurarea unei astfel de reacţii se deosebesc două faze: faza de incubaţie şi o fază de inducţie.

În general pentru ca o reacţie indusă să poată fi folosită este necesară saturarea fazei de incubaţie, prin executarea reacţiei la cald, în prezenţa unor catalizatori sau prin ambele procedee. În practica analitică este întâlnită reacţia de reducere a permanganatului cu acid oxalic în mediu de acid sulfuric 20%.

La început reacţia decurge încet, dar prin încălzirea la 70-80^{0}C, reacţia decurge mai repede, permanganatul decolorându-se. Reacţia este indusă de reacţia între Mn (VII) şi Mn (II):

$$Mn^{7+} + 4\,Mn^{2+} \rightleftharpoons 5\,Mn^{3+}$$

Deoarece la început nu există în soluţie ioni de Mn (II), reacţia are loc foarte încet; pe măsură ce apar ioni de Mn (II), viteza de reacţie creşte. Procesul decurge astfel:

$$2\,KMnO_4 + 4\,H_2C_2O_4 + 4\,H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 8\,CO_2 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$
$$Mn_2(SO_4)_3 + H_2C_2O_4 = 2\,MnSO_4 + H_2SO_4 + 2\,CO_2$$

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2C_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

În cazul reacţiilor redox care se desfăşoară cu viteză mică, viteza acesteia poate fi mărită prin creşterea temperaturii şi cu ajutorul catalizatorilor.

Astfel, oxidarea Mn (II) la Mn (VII) în prezenţa argintului are loc, în lipsa acestuia oxidarea se face numai la Mn (IV):

$$(NH_4)_2S_2O_8 + MnSO_4 + 3\,H_2O = H_2MnO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$5(NH_4)_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Acțiunea catalitică a ionului de argint se datorează oxidării rapide a Ag (I) la Ag (II) cu peroxodisulfat, iar argintul divalent oxidează rapid ionul Mn (II) la permanganat:

$$S_2O_8^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-} + 2\,Ag^{2+}$$
$$Mn^{2+} + 5\,Ag^{2+} \rightleftharpoons Mn^{7+} + 5\,Ag^+$$

Acțiunea catalitică se datorește participării catalizatorilor la reacții intermediare care se desfășoară cu viteză mare, inducând astfel reacția fundamentală, catalizatorii regăsindu-se neschimbați la sfârșitul reacției.

5.12. Probleme

1. Care este potențialul unui electrod de zinc (la 25°C) introdus într-o soluție de ioni de zinc 10^{-4} M ?

Rezolvare:

Reacția la electrod:

$$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn^0$$

Potențialul standard $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ V

Potențialul electrodului:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]} = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\lg[Zn^{2+}] \qquad [Zn] = 1$$

$$E = -0{,}763 + \frac{0{,}059}{2}\lg 10^{-4} = -0{,}763 - 2 \cdot 0{,}059 = -0{,}981\ V$$

$$E = -0{,}981\ V$$

2. Se dă sistemul redox simplu:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Care este potențialul redox al acestui sistem atunci când raportul concentrațiilor, forma oxidată / forma redusă este egal cu 5.

Se dă: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V.

Rezolvare:

$$E = 0{,}77 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 + 0{,}059 \cdot \lg 5$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = 0{,}881 \text{ V}$$

3. Potențialul redox al sistemului:

$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,e^- \quad \text{este } 0{,}191 \text{ V.}$$

Ce potențial standard are sistemul dacă: $[Sn^{4+}] = 5 \cdot 10^{-1}$ ioni g/L și $[Sn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ ioni g/L

Rezolvare:

$$0{,}191 = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{5 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-2}} = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg 25 = E^0 + 0{,}041$$

$$E^0 = 0{,}191 - 0{,}041 = 0{,}150 \text{ V}$$

4. Se dă reacția redox în soluție:

$$MnO_4^- + 8\,H_3O^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1{,}51 \text{ V}$$

Să se calculeze potențialul unui electrod inert introdus în această soluție, când: $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ pentru următoarele situații:

1. $[H_3O^+] = 1$ M
2. $[H_3O^+] = 10^{-1}$ M
3. pH = 2
4. pH = 4

Rezolvare:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Deoarece:

$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$$

potențialul redox este:

$$E = 1{,}51 + 0{,}0118 \cdot \lg[H_3O^+]^8$$

$$E = 1{,}51 + 0{,}0944 \cdot \lg[H_3O^+]$$

1. $E = 1{,}51$ V
2. $E = 1{,}51 + 0{,}0944 \cdot \lg 10^{-1} = 1{,}42$ V
3. $E = 1{,}51 - 2 \cdot 0{,}0944 = 1{,}32$ V
4. $E = 1{,}51 - 4 \cdot 0{,}0944 = 1{,}13$ V

Deci, odată cu scăderea aciditații soluției se observă și scăderea puterii oxidante a permanganatului.

5. Să se determine valoarea numerică a constantei de echilibru pentru sistemul redox:

$$2\,Cr + 3\,Cu^{2+} \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 3\,Cu$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74\ V \quad ; \qquad E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34\ V$$

Rezolvare:

$$\lg K = \frac{6\left(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Cr^{3+}/Cr}\right)}{0,059} = \frac{6 \cdot 1,08}{0,059} = 110$$

$$K = 10^{110}$$

6. $FeCl_3$ oxidează $SnCl_2$. Să se afle valoarea potențialului redox la echilibru, cunoscând valorile potențialelor standard:
$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77\ V$; $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15\ V$

Rezolvare:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E_1 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$Sn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Sn^{4+} \qquad E_2 = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

La echilibru: $E_1 = E_2 = E_e$

$$E_e = \frac{pE^0_1 + mE^0_2}{m+p} \quad m = 2;\ p = 1$$

$$E_e = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 2 \cdot E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}}{2+1}$$

$$E_e = \frac{0,771 + 2 \cdot 0,15}{3}$$

$$E_e = 0,357\ V$$

7. O soluție ce conține $FeSO_4$ și $Fe_2(SO_4)_3$ în cantități egale are potențialul standard $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,78\ V$, să se arate cum se modifică potențialul, dacă soluției I se adaugă KOH până la pH = 13,00 ?
Se dă: $P_{S_{Fe(OH)_2}} = 4,8 \cdot 10^{-16}$; $P_{S_{Fe(OH)3}} = 3,8 \cdot 10^{-38}$.

Rezolvare:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Inițial

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = E^0_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] \longrightarrow E = E^0_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}}$$

$$E = 0{,}78\ V$$

Când se adaugă KOH:

$$Fe^{2+} + 2\,KOH \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\,K^+$$

$$P_{S_{Fe(OH)_2}} = [Fe^{2+}] \cdot [HO^-]^2$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{P_{S_{Fe(OH)_2}}}{[HO^-]^2}$$

$$Fe^{3+} + 3\,KOH \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\,K^+$$

$$P_{S_{Fe(OH)_3}} = [Fe^{3+}] \cdot [HO^-]^3$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{P_{S_{Fe(OH)_3}}}{[HO^-]^3}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{P_{S_{Fe(OH)_3}} \cdot [HO^-]^2}{P_{S_{Fe(OH)_2}} \cdot [HO^-]^3}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{P_{S_{Fe(OH)_3}}}{P_{S_{Fe(OH)_2}} \cdot [HO^-]}$$

$pH = 13 \longrightarrow pOH = 14 - pH \longrightarrow pOH = 1{,}00$

$pOH = 1{,}00 \longrightarrow [HO^-] = 10^{-1}\ M$

$$E = 0{,}78 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{3{,}8 \cdot 10^{-38}}{4{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-1}}$$

$$E = 0{,}78 + 0{,}059 \cdot \lg(0{,}79 \cdot 10^{-21})$$

$$E = 0{,}78 - 0{,}59 \cdot 21 - 6 \cdot 10^{-3}$$

$$E = -0{,}465\ V$$

8. Se consideră o soluție 10^{-2} M de $FeCl_3$. Se cere:
   a) Să se calculeze concentrația ionilor Fe^{2+} din soluția "pură" de $FeCl_3$ la pH = 0 și la pH = 2,00.
   b) Să se scrie reacția de oxido-reducere care are loc.

   Se dau: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}760\ V$; $E^0_{O_2/2O^{2-}} = 1{,}23\ V$.

Rezolvare:

a) Soluție "pură" de Fe^{3+} (oxidant), $E \longrightarrow +\infty$, în acest caz intervine apa ca reducător

Intervin cele două cupluri redox:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$E_1 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$H_2O - 4\,e^- \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+$$

$$E_2 = E^0_{O_2/2O^{2-}} - 0{,}059 \cdot pH$$

La echilibru: $E_1 = E_2$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0_{O_2/2O^{2-}} - 0{,}059 \cdot pH$$

Pentru $pH = 0 \longrightarrow 0{,}760 + 0{,}059 \cdot \lg \dfrac{10^{-2}}{[Fe^{2+}]} = 1{,}23$

$$\lg \frac{10^{-2}}{[Fe^{2+}]} = \frac{1{,}23 - 0{,}760}{0{,}059}$$

$$-2 - \lg[Fe^{2+}] = 7{,}966 \qquad [Fe^{2+}] = 10^{-9{,}966}$$

$$[Fe^{2+}] \approx 10^{-10}\ M$$

Pentru $pH = 2{,}00$

$$0{,}760 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{10^{-2}}{[Fe^{2+}]} = 1{,}23 - 0{,}059 \cdot 2$$

$$\lg \frac{10^{-2}}{[Fe^{2+}]} = \frac{1{,}23 - 0{,}059 \cdot 2 - 0{,}760}{0{,}059}$$

$$-2 - \lg[Fe^{2+}] = 0{,}352 \qquad [Fe^{2+}] = 10^{-2{,}352}$$

$$[Fe^{2+}] = 4{,}45 \cdot 10^{-3}\ M$$

b) Echilibrul redox care se stabilește este:

$$4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Fe^{2+} + O_2 + 4\,H^+$$

oxidant reducător

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

Echilibrele care decurg în medii alcătuite din două sau mai multe faze sunt denumite *echilibre în sisteme eterogene*. *Faza* este o porțiune dintr-un sistem, macroscopic omogenă, delimitată prin fețe nete și detașabilă de celelalte părți ale sistemului prin mijloace mecanice. Exemple ușor perceptibile de faze sunt cele trei stări de agregare ale materiei, și anume solidă, lichidă și gazoasă.

Dintre echilibrele în sisteme eterogene putem aminti reacțiile de precipitare și dizolvare, procesele de vaporizare, condensare, lichefiere și solidificare, extracția cu solvenți sau distribuția analiților pe o coloană cromatografică.

Pentru chimia analitică o importanță deosebită o au echilibrele de *precipitare – dizolvare*. Acestea sunt reacții chimice care se petrec într-un mediu compus din două faze distincte, una *solidă* (precipitatul format din reacție sau sarea nedizolvată) și alta *lichidă*, care conține sarea dizolvată sau soluția ionilor în echilibru cu faza solidă. Echilibrele de precipitare – dizolvare stau la baza a numeroase metode de separare și de analiză chimică, calitativă și cantitativă.

Practic vorbind, nu există chimist analist care să nu se confrunte cu procese de dizolvare, de precipitare, de menținere în soluție a unui compus chimic labil sau greu solubil. De aceea trebuiesc bine cunoscute condițiile în care aceste procese au loc, factorii care le influențează și noțiunile de *solubilitate* și *produs de solubilitate* care guvernează echilibrele de precipitare – dizolvare.

6.1. SOLUBILITATEA NEELECTROLIȚILOR

6.1.1. ÎN SOLUȚII IDEALE

O soluție rezultată prin amestecarea a două lichide este ideală, dacă căldura de amestecare a componenților este egală cu zero. Entalpia molală parțială a fiecărui component este egală cu entalpia molală a acestuia în lichid pur. Atunci când nu există o diferență notabilă între volumele componenților, volumul final al soluției este egal cu suma volumelor componenților. Un rol important în solubilizarea *lichid – lichid* revine presiunii de vapori și fracției molare a componenților. Există două legi care arată care este raportul dintre presiunea de vapori a unui component dintr-o soluție și fracția sa molară. Cele două legi sunt legea lui Raoult, care se referă la solvent iar cea de-a doua, legea lui Henry, privind solutul. Ambele legi sunt desrise de relația:

$$p_i = \chi_i p_i^0 \qquad (6.1)$$

în care p_i este presiunea parțială de vapori a componentului i, χ_i fracția sa molară, iar p_i^0 este presiunea de vapori a lichidului pur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Entropia amestecului, într-o soluție ideală, este egală cu $-R\ln\chi_i$, atunci când volumele molale ale componenților sunt similare.

Din ecuația 6.1 se observă că presiunea de vapori a componentului *i*, p_i, este mai mică decât p_i^0 în cazul în care $\chi_i < 1$ și componenții soluției ideale sunt complet miscibili.

Solubilitatea ideală a unui gaz într-un lichid se poate prezenta utilizând aceiași termeni ai ecuației 6.1. Fracția molară a componentului gazos *i* se poate scrie:

$$\chi_i = \frac{p_i}{p_i^0} \qquad (6.2a)$$

unde p_i^0 este presiunea de vapori a lichidului, la o temperatură dată. Dacă temperatura de lucru este mai mare decât temperatura critică a gazului, valoarea lui p_i^0 se obține prin extrapolarea datelor mai mici decât cele de la temperatura critică. O cale facilă este aceea a extrapolării curbei $\log p_i^0$ în funcție de T^{-1}.

Ecuația (6.2a) arată că solubilitatea unui gaz într-un lichid crește când presiunea acestuia la suprafața soluției crește. Sau, la o presiune dată, un gaz este cu atât mai solubil cu cât valoarea lui p^0 este mai mică.

Solubilitatea ideală a unui gaz la presiunea parțială de 1 atm este descrisă de ecuația:

$$\chi_i = \frac{1}{p_i^0} \qquad (6.2b)$$

Deoarece valoarea presiunii de vapori crește cu temperatura, gazele sunt puțin solubile la temperaturi ridicate.

Solubilitatea ideală a unui solid într-un lichid. Activitatea unei substanțe în stare solidă stabilă este mai mică decît aceea a substanței aflată în stare de lichid pur. O excepție o constituie punctul de topire, temperatură la care activitatea fazei solide este egală cu cea a fazei lichide. Chiar dacă o substanță solubilă se poate dizolva într-un anumit solvent, formând cu acesta o soluție ideală, solubilitatea acesteia poate fi finită.

Solubilitatea ideală a substanței solubile se poate calcula din ecuația:

$$\frac{d\ln a^s}{dt} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \qquad (6.3a)$$

în care a^s este activitatea în fază solidă, ΔH_f reprezintă căldura de topire, R este constanta gazelor și T este temperatura absolută (K).

Prin integrarea ecuației (6.3a), între temperatura punctului de topire (T_m) și o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatură T, rezultă:

$$\ln a^s = -\frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) \qquad (6.3b)$$

La *echilibru*, activitatea în fază solidă este egală cu cea din soluția saturată. Deci, se poate presupune că, în soluțiile ideale activitatea solutului (în fază lichidă) este egală cu fracția sa molară și ecuația (6.3b) devine:

$$\ln \chi = -\frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) \qquad (6.3c)$$

Integrarea ecuației (6.3a) a fost făcută în ipoteza că ΔH_f este constantă și independentă de temperatură. Acest lucru este adevărat atunci când nu există o diferență notabilă între capacitățile calorifice, ΔC_p, ale reactanților și produșilor de reacție. Dacă diferența este suficient de mare pentru a modifica puternic ΔH_f pe întregul domeniu al temperaturilor de integrare, atunci rezultatul riguros al integrării este:

$$\ln \chi_i = -\frac{\Delta H_f^m}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) + \frac{\Delta C_p}{R}\left(\frac{T_m - T}{T}\right) - \left[\frac{\Delta C_p}{R}\ln\left(\frac{T_m}{T}\right)\right] \qquad (6.3d)$$

Fracția molală a unui solut aflat într-o soluție saturată ideală, la o anumită temperatură, este constantă și independentă de solvent.

Solubilitatea, exprimată în unități de concentrație, moli L^{-1}, variază invers proporțional cu volumul molar al solventului.

Ca și în cazul gazelor, activitatea unui solid în soluție este reflectată de presiunea sa de vapori. Astfel cu cât presiunea de vapori a unui solid va fi mai ridicată, solubilitatea sa într-o soluție ideală va fi mai mare.

6.1.2. ÎN SOLUȚII REALE

În soluțiile reale apar abateri pozitive sau negative de la legea lui Raoult.

Abaterile pozitive sunt cauzate de diferența ce există între forța de atracție intermoleculară a solventului și cea a solutului. Ele pot limita miscibilitatea lichidelor și diminua solubilitatea gazelor și solidelor.

Pentru a putea dizolva o substanță trebuiesc învinse forțele de atracție intermoleculară ce există atât în solut cât și în solventul pur. Energia necesară pentru a învinge aceste forțe poate fi eliberată la realizarea de legături între moleculele solutului și solventului în soluția rezultată. Atunci când diferența dintre forțele intermoleculare ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solutului şi solventului este mare apare tendinţa de segregare (separare) în soluţie.

Abaterile negative de la legea lui Raoult sunt cauzate fie de prezenta unor interacţii chimice în soluţie, cu formare de noi compuşi, fie de existenţa unei diferenţe mari între dimensiunile moleculare ale solutului şi solventului.

Solvenţii nepolari au forţe intramoleculare mici şi pot dizolva alte substanţe nepolare similare mai mult decât pot dizolva substanţele ionice în care atracţia interelectrostatică este puternică.

Hildebrand introduce termenul de *soluţii normale* ce defineşte acele soluţii în care agitaţia termică este suficient de mare pentru a învinge efectul de segregare indus de atracţia moleculară inegală şi pentru a ajunge la o structură cu maximum de dezordine sau de hazard. Termenul *normal* nu se poate aplica în cazurile în care au loc reacţii chimice sau reacţii de solvatare. De asemenea, *entropia molală parţială*, interzisă soluţiilor ideale, este definită pentru fiecare component al soluţiei prin expresia $R\ln\chi_i$.

În soluţiile normale activitatea unui solut lichid este mai mare decât fracţia sa molală. Relaţia dintre fracţia sa molală şi activitatea solutului poate fi descrisă de ecuaţia:

$$RT\ln\frac{a_2}{\chi_2} = V_2\,\Phi_1^2\left(\delta_1-\delta_2\right)^2 \qquad (6.4)$$

în care a_2 este activitatea solutului pur, V_2 este volumul său molal; Φ_1 este fracţia volumetrică a solventului în amestec şi δ este parametrul de solubilitate. Cifrele indice 1 se referă la solvent şi 2 se referă la solut. Parametrul de solubilitate este rădăcina pătrată a energiei de vaporizare a 1 cm^3 de component lichid pur. Cu ajutorul ecuaţiei (6.4) se pot prezice solubilităţile posibile cu o incertitudine de 0,2 – 0,3 unităţi în valorile parametrului de solubilitate.

Comparând datele obţinute experimental cu rezultate şi aproximări teoretice se pot formula următoarele concluzii:

a) situaţia în care parametrii de solubilitate ai solutului şi solventului sunt egali corespunde unei perfecte miscibilităţi şi soluţia poate fi considerată ideală;

b) dacă parametrii de solubilitate ai solutului şi solventului sunt diferiţi se obţine o solubilitate limitată (cazul real);

c) pentru dizolvarea unei fracţii molale a solutului nu mai mare de 0,1 diferenţa minimă dintre parametrii de solubilitate nu trebuie să fie mai mare de 4,2 unităţi (când volumele molale sunt de 100 cm^3), iar pentru o fracţie molală a solutului de 0,01 diferenţa dintre parametrii de solubilitate poate ajunge la 8 unităţi, pentru hidrocarburi saturate, sau chiar la 9 – 10 unităţi pentru hidrocarburile nesaturate sau substituite;

d) diferenţa dintre parametrii de solubilitate ai *apei* şi *solvenţilor nepolari* este mai mare ceea ce arată reflectarea forţelor interne de atracţie în apa lichidă şi explică totodată slaba solubilitate a apei în solvenţii nepolari.

Metalele au parametrii de solubilitate mult diferiţi faţă de apă şi, din această cauză, metalele se dizolvă foarte puţin în apă. Mercurul, considerat a fi cel mai hidrosolubil metal prezintă o solubilitate de numai 1×10^{-7} M.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Solubilitatea unui solid într-un lichid se poate calcula prin modificarea ecuației (6.4) prin introducerea de mărimi specifice, a^s reprezintă activitatea solidului la o anumită temperatură:

$$RT\ln\frac{a^s}{\chi_2} = V_2\Phi_1^2(\delta_1-\delta_2)^2 \qquad (6.5a)$$

Valoarea lui a^s se poate calcula cu ajutorul ecuației (6.3b), rezultatele obținute prezentând o bună corelație cu datele experimentale. Astfel, fracția molară a iodului, calculată într-o soluție saturată de perfluoroheptan este egală cu $2,1\times10^{-4}$ iar într-o soluție saturată de 1,2–di–brom metan este $7,0\times10^{-2}$. Valorile determinate experimental sunt de $1,85\times10^{-4}$ și, respectiv, $7,82\times10^{-2}$.

Solubilitatea neelectroliților în soluții apoase comportă câteva observații importante. Apa este o substanță puternic polară și, datorită legăturilor de hidrogen, puternic asociată. Atunci când o substanță este aptă de a interacționa cu apa (pentru a se solvata) ea devine foarte solubilă. Astfel, aminele inferioare, alcoolii, compușii carbonilici, acizii carboxilici, etc., sunt efectiv solubile prin afinitatea lor pentru legăturile de hidrogen. Ionii și substanțele puternic polare, prin câmpul lor electric, modifică structura apei din imediata lor vecinătate, trecând în soluție.

Hidrocarburile și alți compuși nepolari sau slab polari, care manifestă doar o tendință slabă de interacție cu apa, au o solubilitate redusă. Pentru o serie de compuși organici solubilitatea scade odată cu creșterea procentuală a ponderii hidrogenului în moleculă. Valorile din tabelul 6.1 susțin aceste afirmații.

Tabelul 6.1. Exemple de solubilitate ale unor neelectroliți în apă.

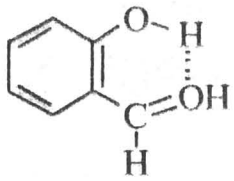
Substanța	Presiunea de vapori, p(mm col. Hg)	Solubilitatea, S (moli per 10^3 g apă)	$\frac{S}{p}\times10^3$	°C
Benzen	94,97	0,02290	0,241	25
Toluen	28,47	0,00680	0,239	25
Naftalen	0,107	0,00027	2,500	25

În cazul derivaților substituiți pozițiile substituenților influențează solubilitatea acestora. Un exemplu îl constituie o–, m– și p–hidroxibenzenul pentru care valorile solubilității sunt 4,9 și respectiv 0,6 M.

Prezența unor grupări donoare de electroni în poziția *orto* față de o grupă hidroxil duce la o scădere mai pregnantă a solubilității în soluție apoasă, comparativ cu pozițiile *meta* și *para*. De exemplu, o–hidroxibenzaldehida (salicil aldehida) este mai solubilă în apă decât benzaldehida și mai puțin solubilă decât m– sau p–hidroxibenzaldehida. Pe de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

altă parte, în benzen salicilaldehida este mai solubilă decât derivații *meta* și *para*. Această comportare se datorește formării de legături intramoleculare de hidrogen în salicilaldehidă:



În același mod se explică și faptul că 8–hidroxi chinolina (oxina) este mai puțin solubilă în apă (0,05 g per 100 ml) decât chinolina (6 g per 100 ml).

Dependența solubilității substanțelor nepolare în apă de temperatură pare destul de complicată. Odată cu creșterea temperaturii valoarea solubilității scade, trece printr-un minim, pentru ca apoi să crească. Existența acestui minim arată că procesul de dizolvare este influențat de factori care acționează contradictoriu. Creșterea temperaturii schimbă proprietățile structurale ale apei și moleculelor organice solvatate în soluție defavorizând solubilitatea acestora. Pe de altă parte, presiunea de vapori este o mărime care variază direct proporțional cu temperatura, și a cărei creștere favorizează dizolvarea. De exemplu valoarea presiunii de vapori a benzenului se mărește de 4–5 ori pentru o variație a temperaturii de la 0 la 40 °C.

Solubilitatea gazelor în lichide se poate explica mai bine dacă se combină ecuațiile (6.2b) și (6.4):

$$-\log\chi_2 = \log p_2^0 + V_2\,\Phi_1^2\,\frac{(\delta_1-\delta_2)^2}{RT} \qquad (6.5b)$$

Ecuația (6.5b) descrie solubilitatea unui gaz, cu presiunea parțială de o atmosferă, într-o soluție normală. Valorile parametrilor de solubilitate, δ, pentru substanțele gazoase sunt relativ mici. Pentru hidrogen, heliu și argon acestea sunt 2,5, 0,5 și respectiv 7,0. Gazele sunt mai solubile în solvenții cu valori ale δ mici.

Tabelul 6.2 prezintă influența mărimii temperaturii critice a gazelor și a δ pentru hexan, benzen și apă asupra solubilității gazelor în acești solvenți.

Solubilitatea mică a gazelor în apă reflectă dificultatea cu care ele penetrează structura apei. Aceasta se explică prin valorile excesiv de negative ale entropiei gazelor dizolvate. Descreșterea entropiei sistemului la dizolvarea unui gaz în apă este mai mare decât aceea datorată slabei libertăți a moleculelor de solut.

Gazele care se pot hidrata puternic arată o creștere a solubilității în apă. Astfel, fracția molală a amoniacului într-o soluție saturată cu amoniac gazos, la o presiune parțială de 1 atm și la 0 °C este ideală și trebuie să fie egală cu 0,238. Totuși, legăturile de hidrogen ce se stabilesc între amoniac și apă, în condițiile experimentale stabilite, conduc la o solubilitate a amoniacului în apă care, exprimată ca fracție molală, este egală cu 0,481.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se numesc ***substanţe liotropice*** acele săruri care, prezente în apă în concentraţii ridicate, permit soluţiilor apoase să dizolve compuşi organici. Exemple de substanţe liotropice sunt: tiocianaţi puternic solubili, percloraţii, halogenurile de litiu, $ZnCl_2$, trifluoracetatul de magneziu şi altele.

Tabelul 6.2. Valori ideale şi experimentale (determinate la 1 atm şi 25 °C) ale solubilităţii unor gaze.

Gazul	Temperatura critică a gazului (K)	Solubilitatea gazului (fracţia molală×10^4)			
		ideală	n-hexan (δ = 7,29)	benzen (δ = 9,16)	apă
H_2	38	8,0	6,5	2,61	0,15
N_2	127	10,0	12,5	4,40	0,12
O_2	155	13,2	19,3	8,16	0,23
CH_4	177	35,0	31,5; 4,24	20,7	0,24

O soluţie apoasă saturată de bromotalat de cadmiu, $Cd(TlBr_4)_2$, este complet miscibilă cu nitrobenzenul şi cu ftalatul de butil. La fel, în salicilat de sodiu 0,1 N solubilitatea cafeinei creşte de la 1,46 % la 4,4%. O soluţie ce conţine 79 g de benzoat de sodiu în 100 ml apă poate dizolva 58 g de cafeină.

Efectul de creştere a solubilităţii depinde şi de proprietăţile moleculei organice solubilizate. Astfel, soluţiile apoase ale sărurilor mai sus menţionate dizolvă uşor alcooli (butilic, benzilic, polivinilic), poliacrilonitril, amidon şi gelatină, în timp ce etilceluloza, clorura de polivinil şi polistirenul rămân insolubile. Toţi cationii cu densitate mare de sarcini, sau cei care au o pronunţată tendinţă de formare de complecşi vor facilita dizolvarea acelor molecule organice ce prezintă grupări formatoare de complecşi. Sărurile de zinc, de plumb, fluorosilicaţii alcalino–teroşi, fluoroboraţii şi formiaţii monovalenţi au un pronunţat caracter salifiant şi pot fi folosiţi la separarea proteinelor.

Mulţi compuşi organici pot fi dizolvaţi prin ***procese de micelare***. În acest scop pot fi folosiţi detergenţii (anionici, cationici sau chiar neionici).

În soluţii diluate, detergenţii au moleculele dispersate. Cei ionici joacă un puternic rol de electrolit. Odată cu creşterea concentraţiei de detergent proprietăţile soluţiei se schimbă până la o anumită valoare critică. La concentraţia corespunzătoare acestei valori critice, cantitatea de detergent necombinat, rămas în exces în soluţie, formează micele – aglomerări coloidale – în care moleculele de detergent se aranjează stratificat. Două astfel de strate se aşază aşa încât în micelă grupările hidrofile să fie orientate către faza apoasă şi lanţurile hidrocarbonate ale moleculelor formează o cavitate interioară, lipofilă. Moleculele substanţei organice care se dizolvă intră în regiunea lipofilă a micelei.

În cazul săpunului (săruri de sodiu ale acizilor graşi cu catenă liniară lungă) cantitatea de substanţă solubilizată este proporţională cu concentraţia săpunului în exces la concentraţia critică de micelare, însă în alte cazuri puterea de solubilizare poate fi o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

funcție complicată de concentrație. De exemplu, puterea de solubilizare a micelelor clorhidratului de dodecilamină este mai mare la concentrații ridicate în raport cu concentrații mai mici. De fapt, trebuie menționat că puterea de solubilizare variază atât cu detergentul (natura și proprietățile sale) cât și cu caracteristicile substanței de dizolvat. De exemplu, solubilitatea stirenului în apă, la 50 °C, este de $36{,}8\times10^{-4}$ M, în clorhidrat de dodecilamină $9{,}3\times10^{-2}$ M, iar în soluție de palmitat de potasiu ($9{,}3\times10^{-2}$ M) solubilitatea sa crește la $13{,}9\times10^{-2}$ M.

Solubilizarea micelară poate avea loc și în medii neapoase, numai că de data aceasta cavitatea centrală a micelelor va cuprinde grupările polare, având caracter hidrofil. Această regiune va facilita dizolvarea compușilor polari în solvenți nepolari. Un exemplu îl constituie solubilizarea apei în uleiuri. Di–isooctil sulfosuccinatul (Aerosol OT) poate dizloca până la 50 molecule de apă per moleculă de detergent. în acest caz extrem, o micropicătură de apă este acoperită de un monostrat de detergent. Solubilizarea micelară are însă mai puține aplicații analitice și de aceea nu va fi prezentată în detaliu.

6.2. Solubilitatea Electroliților Greu Solubili

6.2.1. Echilibre de precipitare – dizolvare

La dizolvarea unui precipitat sau a unui compus greu solubil, în apă, se stabilește echilibrul:

$$\left(M_mN_n\right)_{solid} \rightleftharpoons \left(M_mN_n\right)_{lichid} \rightleftharpoons \left(mM^{n+}\right)_{lichid} + \left(nN^{m-}\right)_{lichid} \qquad (6.6)$$

Faza lichidă intermediară arată că fracția de compus dizolvată poate să fie sau nu complet disociată. Dar, în majoritatea cazurilor, fiind vorba despre electroliți, se consideră că substanța dizolvată este și disociată, adică între ionii din soluție și cei din faza solidă s-a stabilit un echilibru dinamic. Ceea ce înseamnă că reacțiile chimice (atunci când dizolvarea nu este numai un proces fizic) decurg permanent în cele două sensuri: de la stânga la dreapta (echilibru de dizolvare) și de la dreapta la stânga (echilibru de precipitare). Asemenea echilibre au fost denumite *de precipitare – dizolvare* datorită importanței mai mari ce se acordă precipitării, ca proces care stă la baza unor metode de separare și analiză (în special clasică/chimică și mai puțin instrumentală).

Exemple de echilibre de precipitare care pot fi utilizate în gravimetrie sunt:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow \qquad (vi.1)$$

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl\downarrow \qquad (vi.2)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow \qquad (vi.3)$$

$$Ni^{2+} + 2DMG \rightleftharpoons Ni(DMG)_2\downarrow \qquad (vi.4)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a putea fi folosite la separarea unor amestecuri şi în special ca metode de analiză, aceste echilibre trebuie să îndeplinească o serie de condiţii legate de solubilitatea, forma şi structura produşilor rezultaţi, probleme care vor fi prezentate mai detaliat în cadrul unui material intitulat "Metode chimice de analiză cantitativă", care va apărea ulterior.

Pe de altă parte, trebuie să subliniem şi importanţa echilibrelor de dizolvare fie datorită atenţiei ce se acordă trecerii probelor solide în soluţie (în diferite scopuri), fie datorită necesităţii dizolvării unor precipitate după separarea componentului, în vederea analizării prin metode instrumentale. Astfel, de exemplu, după separarea nichelului din soluţie sub formă de complex greu solubil cu dimetilglioxima (DMG), acesta se dizolvă în solvent adecvat şi nichelul se poate determina prin metode colorimetrice.

6.2.1.1. Produsul de solubilitate

Considerăm ecuaţia generală a echilibrelor de precipitare–dizolvare

$$\left(M_mN_n\right)_{solid} \rightleftharpoons \left(M_mN_n\right)_{lichid} \rightleftharpoons \left(mM^{n+}\right)_{lichid} + \left(nN^{m-}\right)_{lichid} \qquad (6.6)$$

Din punct de vedere cinetic, reacţiile decurg permanent în ambele sensuri şi anume cu viteze diferite până la atingerea stării de echilibru şi cu viteze egale la echlibru. Din punct de vedere energetic (termodinamic) starea de echilibru este o stare de maximă stabilitate, vitezele reacţiilor s-au egalizat, energia liberă a sistemului este nulă, activităţile ionilor şi a produşilor de reacţie s-au egalat şi în sistem nu se mai întâmplă nimic. Deci, să reţinem că starea de echilibru se caracterizează prin egalizarea activităţilor chimice:

$$\left(a_{M_mN_n}\right)_{solid} = \left(a_{M_mN_n}\right)_{soluţie} = \left(a_M^m\, a_N^n\right)_{soluţie} \qquad (6.7)$$

În aceste echilibre intervin două viteze de reacţie. Una, v_1 este viteza de dizolvare şi corespunde mobilităţii ionilor din faza solidă, iar v_2 este viteza de precipitare, ea corespunzând mobilităţii ionilor din faza lichidă, adică:

$$\left(M_mN_n\right)_{solid} \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} \left(mM^{n+}\right)_{lichid} + \left(nN^{m-}\right)_{lichid} \qquad (6.8)$$

În faza solidă ionii sunt legaţi (imobilizaţi) într-o reţea cristalină, ei având o posibilitate de deplasare foarte redusă, acitivitatea lor fiind neglijabilă. Se poate considera astfel că viteza de dizolvare este constantă şi egală cu constanta de viteză k_1 ($v_1 = k_1$).

În faza lichidă ionii sunt liberi şi au o mobilitate ridicată, activitatea lor fiind semnificativă. În acest caz viteza de precipitare este dependentă de activităţile ionilor din soluţie şi se poate exprima ca fiind proporţională cu produsul activităţilor:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$v_2 = k_2\, a_M^m\, a_N^n \qquad (6.9)$$

La echilibru vitezele celor două procese sunt egale, $v_1 = v_2$, şi ecuaţia (6.9) devine:

$$v_2 = k_2\, a_M^m\, a_N^n = k_1 \qquad (6.9a)$$

de unde rezultă că produsul activităţilor ionilor este o constantă, denumită *produs de activitate*, P_a:

$$a_M^m\, a_N^n = \frac{k_1}{k_2} = P_a \qquad (6.10)$$

Dar activitatea chimică a unui ion este egală cu produsul dintre concentraţia sa (moli L^{-1}) şi factorul său de activitate, adică $a_i = f_i\, c_i$. Înlocuind în expresia (6.10) se obţine:

$$P_a = f_M^m [M]^m\, f_N^n [N]^n \qquad (6.10')$$

şi

$$\frac{P_a}{f_M^m\, f_N^n} = [M]^m [N]^n = K_{sp} \qquad (6.11)$$

unde K_{sp} este o constantă ce poartă numele de *produs de solubilitate*.

Atunci când sărurile sau precipitatele sunt foarte greu solubile, faza lichidă este foarte diluată în ionii sării, valoarea factorilor de activitate tinde să atingă unitatea iar constantele P_a şi K_{sp} devin practic egale. Aşa se explică faptul că în echilibrele de precipitare – dizolvare se utilizează frecvent *produsul de solubilitate*, K_{sp}. Acesta caracterizează atât echilibrele de precipitare – dizolvare cât şi solubilitatea electroliţilor (un electrolit este cu atât mai insolubil cu cât valoare K_{sp} este mai mică) fiind tabelat. K_{sp} este constant într-o soluţie saturată la temperatură dată.

6.2.1.2. Relaţia dintre solubilitate şi produsul de solubilitate

Ambele mărimi caracterizează solubilitatea electroliţilor. Dar, în timp ce valorile produsului de solubilitate se pot găsi în literatura de specialitate, solubilitatea trebuie determinată pentru fiecare set de condiţii fizice date. Calea experimentală este mai greoaie, aceasta constând în determinarea concentraţiei anionului sau cationului prezent în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție. Pentru a evita acest lucru s-a căutat o modalitate de calcul a solubilității cu ajutorul produsului de solubilitate.

Solubilitatea unui electrolit se exprimă procentual (g substanță dizolvată în 100 g soluție) sau, mai frecvent, prin molaritate (număr de moli–g de electrolit dizolvat într-un litru de soluție) și se notează cu S.

Când într-un litru de soluție se dizolvă 1 mol–g dintr-un electrolit MN, în condițiile în care compusul este complet disociat și în absența altor ioni comuni sau agenți complecsanți, solubilitatea molară este egală fie cu concentrația ionului metalic fie cu cea a anionului, $S = [M]$ sau $S = [N]$.

Dacă, în aceleași condiții, se dizolvă 1 mol–g dintr-un electrolit M_mN_n, în soluție vor exista (m+n) ioni–g; dacă se dizolvă S moli–g, concentrația va fi de S(m+n) ioni–g L^{-1}, adică $[M] = mS$ sau $[N] = nS$. Înlocuind aceste concentrații în expresia produsului de solubilitate, (6.11), va rezulta:

$$K_{sp} = [M]^m [N]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n} \qquad (6.11a)$$

Iar pentru solubilitate se obține ecuația

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} \qquad (6.12)$$

Iată, deci, o relație comodă care leagă solubilitatea molară de produsul de solubilitate. Aceste constante, S și K_{sp}, au o mare importanță în alegerea reactivilor de precipitare a ionilor din soluțiile de analizat.

6.2.2. Factori care influențează echilibrele de precipitare – dizolvare

Așa după cum s-a arătat mai înainte, aceste echilibre comportă două faze, una solidă și alta lichidă. În cele ce urmează vom trata în mod distinct deplasarea echilibrelor de precipitare în cele două faze.

6.2.2.1. Factorii care acționează în faza solidă

Acești factori sunt: polimorfismul, gradul de hidratare, reacția chimică, dimensiunea particulelor, formarea de soluții solide, vârsta precipitatului și schimbul ionic la suprafața fazei solide.

Polimorfismul sau *alotropismul* este preoprietatea unor substanțe chimice de a cristaliza în mai multe forme cristalografice, unele mai greu solubile (stabile) și altele mai ușor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solubile (instabile). Exemplele sunt numeroase, dintre ele amintim existența dioxidului de siliciu sub formă de cuarț, tridimit și cristobalit, a carbonatului de calciu sub formă de calcit și aragonit și a carbonului ca grafit și diamant.

În cazul carbonatului de calciu forma mai stabilă este calcitul, care cristalizează în sistemul trigonal și care la 60 °C are o solubilitate de 0,028 g L^{-1}. Aragonitul este forma mai instabilă. Cristalizat în sistemul rombic el are, la aceeași temperatură o solubilitate de 0,041 g L^{-1}. Deci este de așteptat ca la amestecarea unei soluții de $Ca(NO_3)_2$ cu o soluție de Na_2CO_3 să precipite forma cea mai stabilă a $CaCO_3$, și anume calcitul. Totuși, atunci când în solție există urme de cationi cu volum mare (Sr^{2+}, Pb^{2+} sau Ba^{2+}) precipită mai întîi aragonitul și numai după *maturarea Ostwald* a sistemului, aragonitul se dizolvă și cristalizează forma mai stabilă, calcitul.

Gradul de hidratare. Se cunoaște faptul că, în general, sărurile hidratate sunt mai solubile decât corespondentele anhidre. Astfel, sărurile $CrCl_3$, $NH_4Fe(SO_4)_2$ și $CaSO_4$ sunt mai greu solubile decât formele hidratate $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gipsul). Și totuși, această afirmație este valabilă numai la o anumită temperatură. Cu creșterea temperaturii de la 20 la 50 °C, solubilitatea gipsului crește foarte puțin, până la 42 °C, pentru ca apoi să scadă sensibil. În aceleași condiții solubilitatea anhidritului (forma anhidră a sulfatului de calciu) scade semnificativ până la 42 °C, devenind apoi stabilă. Trasând solubilitatea celor două forme funcție de temperatură, cele două curbe ale solubilității se vor intersecta la 42°C. Rezultă că de la 20 la 42 °C este mai stabil gipsul, la temperaturi mai mari anhidritul devenind forma stabilă.

Ca și în cazul polimorfismului, prezența anumitor ioni metalici, în urme, poate cataliza echilibre de precipitare nedorite. De exemplu, o cantitate mică de Cr^{2+} catalizează precipitarea clorurii cromice, $CrCl_3$, conform reacțiilor:

$$(CrCl_3)_{solid} + Cr\,(II)_{soluție} \rightleftharpoons (CrCl_2)_{solid} + (CrCl_3)_{soluție} \qquad \text{(vi.5)}$$

$$(CrCl_2)_{solid} \longrightarrow (Cr^{2+})_{soluție} + (2Cl^-)_{soluție} \qquad \text{(vi.6)}$$

Reacția chimică. Un mare efect asupra solubilității fazei solide îl are reacția chimică dintre faza solidă și sarea din soluție. Astfel, dacă la o soluție apoasă care conține ionii Au^{3+} se adaugă hidroxid de sodiu rezultă hidroxidul auric:

$$(Au^{3+})_{soluție} + (3OH^-)_{soluție} \rightleftharpoons (Au(OH)_3)_{solid} \qquad \text{(vi.7)}$$

Dacă se adaugă în continuare hidroxid alcalin, datorită influenței ionului comun, ar trebui ca echilibrul să se deplaseze spre dreapta, în sensul creșterii cantității de fază solidă. Totuși, se constată că odată cu adăugarea NaOH în concentrații mai mari de 0,41 M, echilibrul se deplasează spre stânga, în sensul solubilizării fazei solide. Explicația constă în reacția chimică dintre faza solidă și ionii din soluție care conduce la formarea hidroxizilor complecși de aur, solubili:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(Au(OH)_3)_{solid} + (OH^-)_{soluție} \rightleftharpoons (|Au(OH)_4|^-)_{soluție} \qquad (vi.8)$$

$$(Au(OH)_3)_{solid} + 2(OH^-)_{soluție} \rightleftharpoons (|Au(OH)_5|^{2-})_{soluție} \qquad (vi.9)$$

La fel se explică eliberarea de către un hidroxid alcalin a anionului cromat din cromatul de plumb:

$$(PbCrO_4)_{solid} + (OH^-)_{soluție} \rightleftharpoons (Pb(OH)_2)_{solid} + (CrO_4^{2-})_{soluție} \qquad (vi.10)$$

Dar în acest ultim caz procesul de deplasare nu se poate arăta numai prin această reacție simplă, ci trebuie să ne gândim la implicarea sării bazice solubile, $(Pb)_2(OH)_2CrO_4$, care, la anumite concentrații, coexistă în sistem.

Dimensiunea particulei de fază solidă. Se știe că cu cât o particulă a precipitatului este mai mică cu atât solubilitatea acesteia este mai mare. Explicația constă în tensiunea superficială de la limita dintre particulă solidă – fază lichidă. Solubilitățile relative a două particule diferite, cu razele r_1 și r_2 sunt exprimate de relația:

$$RT \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma M}{d}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \qquad (6.13)$$

în care σ este tensiunea de la suprafața solid – soluție, M este masa moleculară a substanței și d este densitatea fazei solide. Dacă r_2 este cu mult mai mare decât r_1, ecuația (6.13) devine:

$$RT \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma M}{r_2 d} \qquad (6.13')$$

La baza ecuațiilor (6.13) și (6.13') stau următoarele ipoteze: tensiunea superficială este independentă de dimensiunea particulei, particulele sunt sferice și forțele de natură electrică sunt neglijate. Cele două ecuații arată că solubilitatea particulelor mici este mult mai mare decât cea a particulelor mari.

Schimbul ionic prin adsorbție. Ionii de calciu și de oxalat de la suprafața fazei solide pot fi schimbați cu ionii de bariu și de sulfat, dacă aceștia există în soluție, conform echilibrelor:

$$CaC_2O_4 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4\downarrow + C_2O_4^{2-} \qquad (vi.11)$$

$$CaC_2O_4 + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaC_2O_4\downarrow + Ca^{2+} \qquad (vi.12)$$

Schimbul ionic este cu atât mai puternic cu cât concentrația ionilor străini din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție este mai mare și cu cât particulele fazei solide sunt mai mici (suprafața de adsorbție mai mare). Intensitatea procesului de schimb ionic prin adsorbție atrage după sine, în mod corespunzător, modificarea solubilității oxalatului de calciu. În mod asemănător, ionii de calciu pot fi substituiți de către ionii de stronțiu sau de radiu, iar anionul oxalat poate fi substituit de către ionii hidroxid sau iodat, dacă sunt prezenți în soluție.

Solubilitatea fazei solide poate fi influențată și de alți factori așa cum sunt formarea de cristale mixte – în cazul coprecipitării, adsorbția – în cazul postprecipitării, reechilibrarea rețelei cristaline prin maturarea sistemului la cald (Ostwald), dar despre aceste procese se va vorbi atunci când se va trata formarea și impurificarea precipitatelor.

6.2.2.2. Factori care acționează în faza lichidă

Așa după cum s-a mai arătat, starea de echilibru din sistemele eterogene este condiționată de egalizarea activităților chimice:

$$a_{M_m N_n(\text{solid})} = a_M^m \, a_N^n{}_{(\text{soluție})} = P_a = \text{constant} \qquad (6.9')$$

Deci prezența în soluție a unor factori care acționează în sensul diminuării activității chimice a ionilor poate să conducă la creșterea solubilității fazei solide. În acest sens activează: prezența electrolitului inert, a ionului comun, a agenților complexanți, concentrația protonilor, etc.

6.2.2.2.1. Electrolitul inert (tăria ionică)

Atunci când într-o soluție există ioni străini, în afara ionilor fazei solide, interacțiile dintre ionii străini pe de o parte și dintre aceștia și cei ai fazei solide, pe de altă parte, modifică solubilitatea fazei solide. Acest efect este cu atât mai intens cu cât ionii străini aparțin unui electrolit tare, care disociază practic total. Sărurile sunt în general, electroliți tari și din această cauză influența electrolitului inert se mai cheamă și *influența efectului de sare* sau *influența tăriei ionice a soluției*. Vorbind de tăria ionică și de electroliți tari în soluție, aceasta ne sugerează ideea intervenției teoriei lui Debye și Hückel în cuantificarea influenței electrolitului inert asupra solubilității.

Luând în considerare ecuația (6.11) și presupunând că factorii de activitate a ionilor sării sunt egali între ei și egali cu factorul general de activitate, $f_M = f_N = f_a$ (ceea ce este real în cazul în care ionii sării au sarcini egale), rezultă:

$$K_{sp} = \frac{P_a}{f_a^{m+n}} \qquad (6.14)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi

$$[M]^m[N]^n = K_{sp} = \frac{P_a}{f_a^{m+n}} \qquad (6.15)$$

Introducând solubilitatea prin înlocuirea concentraţiilor [M] = mS şi [N] = nS în expresia (6.14) se obţine:

$$m^m n^n S^{m+n} = \frac{m^m n^n S^{m+n}}{f_a^{m+n}}, \text{ adică } S = \frac{S_0}{f_a} \qquad (6.16)$$

Prin logaritmare şi explicitarea factorului de activitate , f_a, cu expresia *Debye – Hückel* rezultă:

$$\log S = \log S_0 - \log f_a = \log S_0 + 0{,}505 Z_1 Z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (6.17)$$

în care S_0 este solubilitatea sării la tărie ionică nulă şi S cea la tărie ionică μ, iar Z_1 şi Z_2 sunt sarcinile ionilor.

Din ecuaţia (6.17) se observă că solubilitatea sării creşte odată cu creşterea tăriei ionice a soluţiei şi cu sarcinile ionilor electrolitului inert.

6.2.2.2.2. Ionul comun necomplexant

Din echilibrul

$$M_mN_{n\,(solid)} \rightleftharpoons M_mN_{n\,(soluţie)} \rightleftharpoons mM^{n+}_{(soluţie)} + nN^{m-}_{(soluţie)} \qquad (6.6')$$

se observă că, dacă sistemului i se adaugă ion comun, M sau N, echilibrul se va deplasa spre stânga, adică în favoarea formării unui plus de precipitat. Acest fapt are o importanţă practică deosebită în metoda gravimetrică de analiză, şi anume prin adăugarea unui exces de reactiv se obţine precipitarea cantitativă a speciei chimice care se analizează.

Obişnuit, se întâlnesc două situaţii: **a)** precipitarea ionului metalic, M, cu un exces de reactiv N şi **b)** precipitarea anionului, N, cu un exces de reactiv M.

a) Prin adaptarea ecuaţiei de deducere a relaţiei (6.12), $K_{sp} = [M]^m [N]^n_{exces}$ rezultă:

$$[M]^m = m^m S^m = \frac{K_{sp}}{[N]^n_{exces}} \qquad (6.15')$$

şi solubilitatea, S, se calculează utilizând expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S = \sqrt[m]{\frac{K_{sp}}{m^m [N]^n_{exces}}} \qquad (6.18)$$

b) În mod asemănător, când se precipită anionul cu exces de cation, solubilitatea se va calcula cu ecuația:

$$S = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{n^n [M]^m_{exces}}} \qquad (6.19)$$

Relațiile (6.18) și (6.19) arată că solubilitatea unui compus M_mN_n scade odată cu adăugarea excesului de reactiv. Dar, acest exces nu trebuie exagerat deoarece solubilitatea ar putea să crească datorită creșterii tăriei ionice a soluției.

6.2.2.2.3. Agenții complexanți

S-a arătat că, atunci când în soluție există numai sarea solidă, M_mN_n, și ionii săi în fază lichidă, între solubilitate (S) și produsul de solubilitate (K_{sp}) există relația (6.12).

Complexarea cu ligand străin. Să vedem ce se întâmplă atunci când în soluția sării M_mN_n se adaugă un ligand (ion) străin, L, care reacționează cu ionul metalic M al sării, formând o serie de complecși solubili, stabili în faza lichidă:

$$\begin{aligned} M + L &\rightleftharpoons ML \\ M + 2L &\rightleftharpoons ML_2 \\ &\vdots \\ M + \ell L &\rightleftharpoons ML_\ell \end{aligned} \qquad (6.20)$$

Presupunând că în soluție numai există altă sare cu ioni comuni (pentru simplificare s-a omis sarcina ionului metalic) concentrația totală a ionului M din faza lichidă se poate exprima ca fiind suma concentrațiilor tuturor speciilor care îl conțin:

$$[M]_t = mS = [M] + [ML] + [ML_2] + \ldots + [ML_\ell] \qquad (6.21)$$

Notând cu β_i constantele de formare a complecșilor, $\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$ și înlocuind în relația (6.21), rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[M]_t = mS = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + ... + \beta_\ell[M][L]^\ell =$$
$$= [M]\left(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + ... + \beta_\ell[L]^\ell\right) = [M]\Sigma \qquad (6.22)$$

în care suma din paranteza rotundă s-a notat cu Σ. Din ecuația (6.22) se observă că $[M]=\frac{[M]_t}{\Sigma}$ și înlocuind concentrația [M] în expresia produsului de solubilitate, (6.11), aceasta devine:

$$K_{sp} = \frac{[M]_t^m [N]^n}{\Sigma^m} = m^m n^n S^{m+n} \qquad (6.11b)$$

iar ecuația (6.12) capătă forma:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}\Sigma^m} \qquad (6.23)$$

Această relație servește la calcularea solubilității unei sări M_mN_n atunci când în soluție există un agent de complexare L (al ionului metalic M). Dacă constantele de formare β_i nu diferă prea mult de unitate, relația (6.23) va fi identică cu (6.12). Din ecuația (6.23) se constată că solubilitatea sării variază cu concentrația complecșilor formați.

Exemplu de calcul: În absența amoniacului, solubilitatea AgCl, calculată cu relația (6.12) este egală cu 10^{-5} moli L^{-1}. La adăugarea NH_3 până la o concentrație de 1 M, solubilitatea AgCl se calculează cu ecuația (6.23) și este egală cu 3.3×10^{-2} moli L^{-1}.

Ionul comun complexant. În chimia analitică se cunosc o serie de reacții de precipitare la care excesul de reactiv duce la dizolvarea precipitatului. Acest fapt este datorat formării de complecși superiori, ionici, solubili. Un exemplu îl constituie precipitarea ionilor de mercur și bismut cu iodură de potasiu:

$$Hg^{2+} + 2KI \rightleftharpoons \underset{\text{precipitat}}{HgI_2} + 2K^+ \qquad (vi.13)$$

$$HgI_2 + 2KI_{exces} \rightleftharpoons \underset{\text{complex solubil}}{[HgI_4]^{2-}} + 2K^+ \qquad (vi.14)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Bi^{3+} + 3KI \rightleftharpoons \underset{\text{precipitat}}{BiI_3} + 3K^+ \qquad \text{(vi.15)}$$

$$BiI_3 + KI \rightleftharpoons \underset{\text{complex solubil}}{[BiI_4]^-} + K^+ \qquad \text{(vi.16)}$$

La fel se întâmplă şi în cazul precipitării hidroxizilor amfoteri în prezenţa unui exces de anioni hidroxil:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{precipitat}}{Zn(OH)_2} \qquad \text{(vi.17)}$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{complex solubil}}{[Zn(OH)_4]^{2-}} \qquad \text{(vi.18)}$$

Se pune întrebarea, care este concentraţia maximă de anion comun complexant (reactiv) pentru ca solubilitatea compusului greu solubil să fie minimă?

Se consideră echilibrul de precipitare al clorurii de argint cu anionul clorură (Cl^-):

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{precipitat}}{AgCl} \qquad \text{(vi.19)}$$

caracterizat de produsul de solubilitate $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ dar şi de constanta de stabilitate β_1, exprimată ca:

$$\beta_1 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+][Cl^-]} \qquad (6.24)$$

Clorura de argint se dizolvă în exces de reactiv conform reacţiei:

$$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{complex solubil}}{[AgCl_2]^-} \qquad \text{(vi.20)}$$

Echilibrul este descris de constanta succesivă de stabilitate:

$$\beta_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl][Cl^-]} \qquad (6.25)$$

Solubilitatea clorurii de argint este dată de relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S = \left[Ag^+\right] + \left[AgCl\right] + \left[AgCl_2^-\right] \tag{6.26}$$

Substituind concentraţiile complecşilor prin expresia lor funcţie de constantele de formare se obţine:

$$S = \left[Ag^+\right]\left\{1 + \beta_1\left[Cl^-\right] + \beta_2\left[Cl^-\right]^2\right\} \tag{6.27}$$

Dacă se substituie şi concentraţia Ag^+, exprimând-o cu ajutorul produsului de solubilitate (K_{sp}), se obţine o ecuaţie a solubilităţii clorurii de argint ca funcţie de concentraţia ionului clorură:

$$S = \frac{K_{sp}}{\left[Cl^-\right]}\left\{1 + \beta_1\left[Cl^-\right] + \beta_2\left[Cl^-\right]^2\right\} \tag{6.28}$$

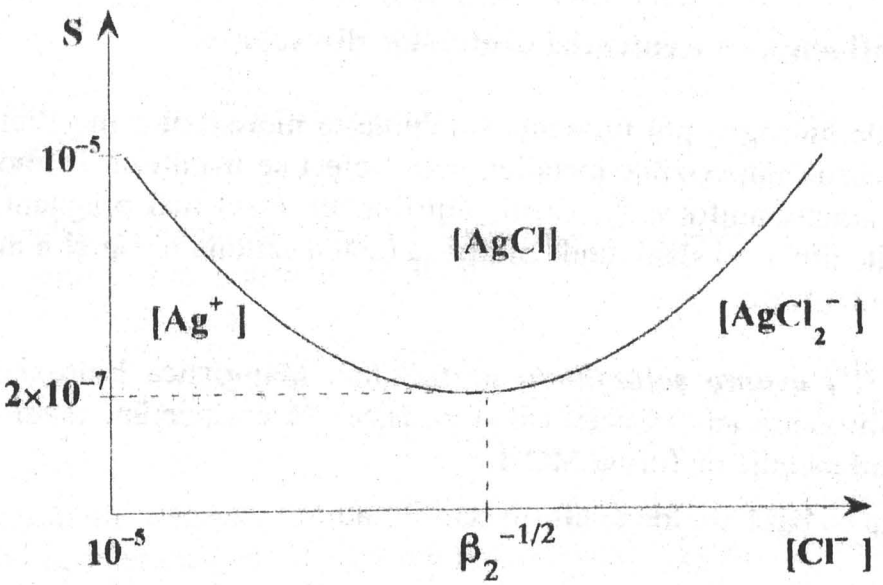


Fig. 6.1. Solubilitatea clorurii de argint.

Condiţia de minim a solubilităţii funcţie de concentraţia Cl^- este $\frac{dS}{d\left[Cl^-\right]} = 0$.

Rezolvând această ecuaţie se găseşte concentraţia maximă a Cl^- pentru solubilitatea minimă a AgCl ca fiind:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left[Cl^-\right] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} \qquad (6.29)$$

În figura 6.1 este reprezentată variația solubilității AgCl în funcție de concentrația excesului de anion clorură, utilizând pentru K_{sp}, β_1 și β_2 valorile de 10^{-10}, 10^3 și respectiv 10^7.

La concentrații $\left[Cl^-\right] < \sqrt{\frac{1}{\beta_2}}$ se poate considera că acolada din relația (6.28) este egală cu unitatea și ecuația devine:

$$S = \frac{K_{sp}}{\left[Cl^-\right]} \qquad (6.28')$$

ceea ce reprezintă *relația ionului comun necomplexant.*

6.2.2.2.4. Influența concentrației protonilor din soluție

Ionii de hidrogen pot influența solubilitatea hidroxizilor metalici și a sărurilor, în general. În cazul hidroxizilor metalici, aceast efect se manifestă în mod deosebit asupra acelora cu caracter amfoter. În cazul sărurilor, un efect mai pregnant se înregistrază la cele provenite din acizi slabi, unde hidroliza (atât a cationului cât și a anionului) însoțește procesul de dizolvare.

Influența [H⁺] asupra solubilității amfoliților. Majoritatea hidroxizilor metalici sunt amfoliți și disociază atât ca acizi cât și ca baze. Să considerăm cazul cel mai simplu al unui hidroxid metalic de forma MOH.

a) disocierea ca bază are loc conform echilibrului:

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

Produsul de solubilitate se poate exprima ca $K_{sp_1} = \left[M^+\right]\left[OH^-\right]$. iar concentrația ionilor M^+ este $\left[M^+\right] = \frac{K_{sp_1}}{\left[OH^-\right]}$. Dar, din produsul ionic al apei $\left[OH^-\right] = \frac{K_w}{\left[H^+\right]}$, $\left[H^+\right] = 10^{-pH}$. Și concentrația ionului metalic va fi $\left[M^+\right] = \frac{K_{sp_1} 10^{-pH}}{K_w}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) disocierea ca acid are loc conform echilibrului:

$$MOH \rightleftharpoons MO^- + H^+$$

Produsul de solubilitate se poate exprima în acest caz ca $K_{sp_2} = [MO^-][H^+]$. Făcând, ca mai sus, înlocuirile de rigoare se va găsi concentraţia ionului MO^- ca fiind egală cu $[MO^-] = K_{sp_2}\, 10^{-pH}$.

Solubilitatea hidroxidului MOH este egală cu suma concentraţiilor speciilor metalice din soluţie, rezultate din cele două forme de disociere, $S = [M^+] + [MO^-]$. Explicitând concentraţiile se obţine:

$$S = K_{sp_1} \frac{10^{-pH}}{K_w} + K_{sp_2}\, 10^{-pH} \qquad (6.30)$$

Dar, fiind vorba de hidroxizii cu caracter amfoter, interesează numai disocierea ca bază şi ultimul termen al relaţiei (6.30) se neglijează ea devenind:

$$S = K_{sp_1} \frac{10^{-pH}}{K_w} \qquad (6.30')$$

Urmărind acelaşi raţionament pentru disocierea unui hidroxidd metalic de forma $M(OH)_n$ putem generaliza forma ecuaţiei (6.30'):

$$S = K_{sp} \frac{10^{-n\,pH}}{K_w^n} \qquad (6.31)$$

în care n este numărul treptelor de disociere. Această ecuaţie se utilizează pentru calcularea pH–ului necesar începerii procesului de precipitare al unui hidroxid metalic. În acest scop se înlocuieşte în relaţia (6.31) solubilitatea cu $S = \frac{10^{-3}}{M}$ (M fiind masa molară a hidroxidului), din motive legate de precizia analizei gravimetrice şi de sensibilitatea balanţei analitice folosite.

Influenţa asupra solubilităţii sărurilor acizilor slabi. Aşa după cum s-a mai amintit ionii de hidrogen acţionează datorită hidrolizei acestor săruri care însoţeşte dizolvarea lor.

Ionii metalici au proprietatea de a juca rolul de acizi slabi şi deci de a *hidroliza* în soluţii apoase:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M^{n+} + i\,H_2O \rightleftharpoons M(OH)_i + i\,H^+ \qquad (6.32)$$

Procesul de hidroliză este cu atât mai intens cu cât concentraţia protonilor din soluţie este mai mică. Adică solubilitatea sării depinde, prin intermediul hidrolizei, de pH–ul soluţiei şi anume creşte cu creşterea acestuia şi devine minimă când concentraţia speciilor hidrolizate este neglijabilă.

Astfel, dacă în ecuaţiile (6.21) şi (6.22) se înlocuieşte concentraţia ligandului L cu aceea a anionului OH^- şi aceasta, la rândul ei cu raportul $\frac{K_w}{[H^+]}$ rezultă o ecuaţie care descrie cantitativ influenţa aciditătii asupra solubilităţii sărurilor. În ecuaţia rezultată produsul $\beta_i K_w^i$ este constanta totală de aciditate. Fără să insistăm asupra acestui fapt, arătăm că pentru calcularea solubilităţii sării se utilizează tot ecuaţia (6.23). De data aceasta însă, se notează cu Σ expresia $\Sigma = 1 + \frac{\beta_1 K_w}{[H^+]} + \frac{\beta_2 K_w^2}{[H^+]^2} + \ldots + \frac{\beta i K_w^i}{[H^+]^i}$.

Să considerăm acum situaţia în care are loc protonarea anionului sării acidului slab şi, pentru simplificare să neglijăm hidroliza cationului.

În cazul simplu al unei sări MN, fracţiunea dizolvată disociază conform echilibrului cunoscut:

$$MN \rightleftharpoons M^+ + N^- \qquad (6.6)$$

Echilibrul (6.6) fiind descris de produsul de solubilitate $K_{sp} = [M^+][N^-]$ şi de solubilitatea $S = [M^+] = \frac{K_{sp}}{[N^-]_{ech}}$. Convenţional, starea de echilibru se notează cu abrevierea *ech.*

În prezenţa H^+ anionul sării se protonează, $N^- + H^+ \Leftrightarrow HN$, şi acest echilibru este definit de constanta de aciditate K_a:

$$K_a = \frac{[H^+][N^-]_{ech}}{[HN]_{ech}} \qquad (6.33)$$

Concentraţia anionului la echilibru este egală cu diferenţa dintre concentraţia totală (iniţială) şi concentraţia anionului protonat la echilibru, $[N^-]_{ech} = [N^-]_{init} - [HN]_{ech}$. Dar concentraţia iniţială a anionului este egală cu solubilitatea (S) a sării şi concentraţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

protonată, la echilibru, $[HN]_{ech}$, se poate exprima din ecuația (6.33). Făcând înlocuirile rezultă:

$$[N^-]_{ech} = S - \frac{[H^+][N^-]_{ech}}{K_a} \qquad (6.34)$$

Amplificând cu K_a rezultă

$$K_a[N^-]_{ech} = K_a S - [H^+][N^-]_{ech} \quad \text{sau} \quad (K_a + [H^+])[N^-]_{ech} = K_a S \qquad (6.35)$$

și mai departe, concentrația la echilibru este:

$$[N^-]_{ech} = \frac{K_a S}{[H^+] + K_a} \quad \text{sau} \quad [N^-]_{ech} = \frac{S}{\frac{[H^+]}{K_a} + 1} \qquad (6.36)$$

Această valoare se substituie în expresia solubilității rezultând:

$$S = \frac{K_{sp}}{S}\left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1\right) \Rightarrow S^2 = K_{sp}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)} \qquad (6.37)$$

În cazul acizilor foarte slabi $[N^-]_{ech} \approx [HN]_{ech} \approx S$ și raportul $\frac{[H^+]}{K_a}$ este mult mai mare decât 1. Neglijând unitatea și exprimând concentrația protonilor prin pH, rezultă:

$$S = \sqrt{K_{sp}\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_a}\right)} \qquad (6.38)$$

Ecuația (6.38) arată influența concentrației ionilor de hidrogen asupra solubilității sării MN a unui acid slab, și leagă acest efect de produsul de solubilitate al acesteia și de constanta de aciditate a acidului. Astfel, dacă K_{sp} are o valoare mică, varierea pH–ului va induce o modificare foarte mică a solubilității. Așa se explică precipitarea cu hidrogen sulfurat a cationilor grupei a IV–a analitice în mediu puternic acid (pH ≈ 0,5). Aceeași influență redusă o are pH–ul și atunci când constanta de aciditate a acidului are o valoare mare. Situația se inversează pentru sărurile al căror K_{sp} este mare la valori mici ale K_a.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul general al sării M_mN_n şi, pentru simplificarea abordării, să neglijăm hidroliza cationului M^+. În prezenţa ionilor de hidrogen, anionul sării, N^{m-}, se protonează conform echilibrelor de mai jos, caracterizate de constantele de aciditate corespunzătoare:

$$N^{m-} + H^+ \rightleftharpoons HN^{(m-1)-};\quad K_{a_m} = \frac{\left[N^{m-}\right]\left[H^+\right]}{\left[HN^{(m-1)-}\right]}$$

$$HN^{(m-1)-} + H^+ \rightleftharpoons H_2N^{(m-2)-};\quad K_{a_{m-1}} = \frac{\left[HN^{(m-1)-}\right]\left[H^+\right]}{\left[H_2N^{(m-2)-}\right]} \qquad (6.39)$$

$$\vdots$$

$$H_{(m-1)}N^- + H^+ \rightleftharpoons H_mN;\qquad K_{a_1} = \frac{\left[H_{m-1}N^-\right]\left[H^+\right]}{\left[H_mN\right]}$$

Solubilitatea totală, S_t, este suma concentraţiilor tuturor formelor solubile, $\sum_{i=0}^{i=m}\left[H_iN\right]^{(m-i)-}$. Prin substituirea concentraţiilor din ecuaţiile constantelor de aciditate se pot calcula expresiile produsului de solubilitate şi a solubilităţii sării.

$$S_t = \left[N^{m-}\right]+\left[HN^{(m-1)-}\right]+\left[H_2N^{(m-2)-}\right]+\ldots+\left[H_mN\right]$$

$$\left[N\right]_t = \left[N^{m-}\right]+\frac{\left[N^{m-}\right]\left[H^+\right]}{K_{a_m}}+\frac{\left[N^{m-}\right]\left[H^+\right]^2}{K_{a_m}K_{a_{m-1}}}+\ldots+\frac{\left[N^{m-}\right]\left[H^+\right]^m}{K_{a_1}K_{a_2}\ldots K_{a_m}}$$

$$\left[N\right]_t = \left[N^{m-}\right]\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{K_{a_m}}+\frac{\left[H^+\right]^2}{K_{a_m}K_{a_{m-1}}}+\ldots+\frac{\left[H^+\right]^m}{K_{a_1}K_{a_2}\ldots K_{a_m}}\right),\ \text{dar}\ \left[H^+\right]=10^{-pH},\ \text{deci}$$

$$\left[N\right]_t = \left[N^{m-}\right]\left(1+\frac{10^{-pH}}{K_{a_m}}+\frac{10^{-2pH}}{K_{a_m}K_{a_{m-1}}}+\ldots+\frac{10^{-mpH}}{K_{a_1}K_{a_2}\ldots K_{a_m}}\right)=\left[N^{m-}\right]\Sigma_H$$

şi $\left[N^{m-}\right]=\dfrac{\left[N\right]_t}{\Sigma_H}$.

Înlocuind această expresie în ecuaţia (6.11a) rezultă, în noile condiţii, expresiile produsului de solubilitate şi a solubilităţii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_{sp} = \frac{[M]^m [N]_t^n}{\Sigma_H^n} = m^m n^n S^{m+n} \qquad (6.40)$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \Sigma_H^n} \qquad (6.41)$$

Ecuația (6.41) arată că solubilitatea sării M_mN_n, în prezența protonilor este cu atât mai mare cu cât suma Σ_H are o valoare mai mare. De altfel, dacă se compară ecuația (6.41), dedusă considerând protonarea, cu cea dedusă în absența H^+, (6.12) se constată că între ele există relația:

$$\frac{S_H}{S} = (\Sigma_H)^{\frac{n}{m+n}} \qquad (6.42)$$

în care s-a notat cu S_H solubilitatea în prezența ionilor de hidrogen și cu S solubilitatea în absența acestora.

În tabelul 6.3 se arată creșterea solubilității iodatului de bariu în soluții de KCl și de HCl. Raportul S_H/S s-a calculat cu ajutorul ecuației (6.42).

Tabelul 6.3. Solubilitatea iodatului de bariu la 25 °C.

Concentrația solutului (moli L^{-1})	$S_{Ba(IO_3)_2}$, moli $L^{-1} \times 10^4$		S_H/S	
	în KCl	în HCl	determinat	calculat
0,00100	8,357	8,400	1,005	1,003
0,01000	9,297	9,554	1,028	1,033
0,05012	11,280	12,740	1,129	1,130
0,10020	12,750	15,570	1,221	1,227
0,24540	16,660	22,280	1,423	1,442
0,49080	12,950	32,390	1,709	1,718

Creșterea vizibilă a solubilității iodatului de bariu odată cu creșterea concentrației de acid clorhîdric se datorează protonării anionului iodat, deși acidul iodic, HIO_3, este un acid moderat slab, a cărui constantă de disociere este 0,163 la tărie ionică zero.

În ecuația (6.41) , atunci când nu se cere o prea mare precizie, în suma Σ_H se neglijează primii (m–1) termeni. Astfel încât $\Sigma_H = \frac{10^{-m\,pH}}{K_{a_1} K_{a_2} \ldots K_{a_m}}$ și ecuația (6.41) va avea forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}\left(\frac{10^{-mpH}}{K_{a_1} K_{a_2} \ldots K_{a_n}}\right)^n} \qquad (6.43)$$

Ecuaţia (6.43) se utilizează pentru calcularea pH–ului necesar precipitării sărurilor acizilor slabi. În acest scop se substituie, ca şi în cazul hidroxizilor, solubilitatea cu expresia $S = \frac{10^{-3}}{M}$.

Ecuaţiile (6.41), (6.42) şi (6.43) arată şi faptul că la utilizarea unui reactiv de precipitare pentru un amestec de săruri cu structură asemănătoare se poate obţine, prin reglarea pH–ului, o selectivitate a acestui proces.

Astfel, într-o reacţie de separare, precipitantul se adaugă obişnuit în soluţie acidă a ionilor metalici după care valoarea pH–ului este ridicată încet pentru a se forma precipitatul. Dacă C_M este concentraţia iniţială a unui ion metalic, C_N este concentraţia iniţială a reactivului şi f este fracţia molară a ionului metalic precipitat la un anumit pH, se poate arăta că:

$$K_{sp} = \left[C_M(1-f)^m\right]\left[\frac{C_N - \frac{nf\,C_M}{m}}{\Sigma_H}\right]^n \qquad (6.44)$$

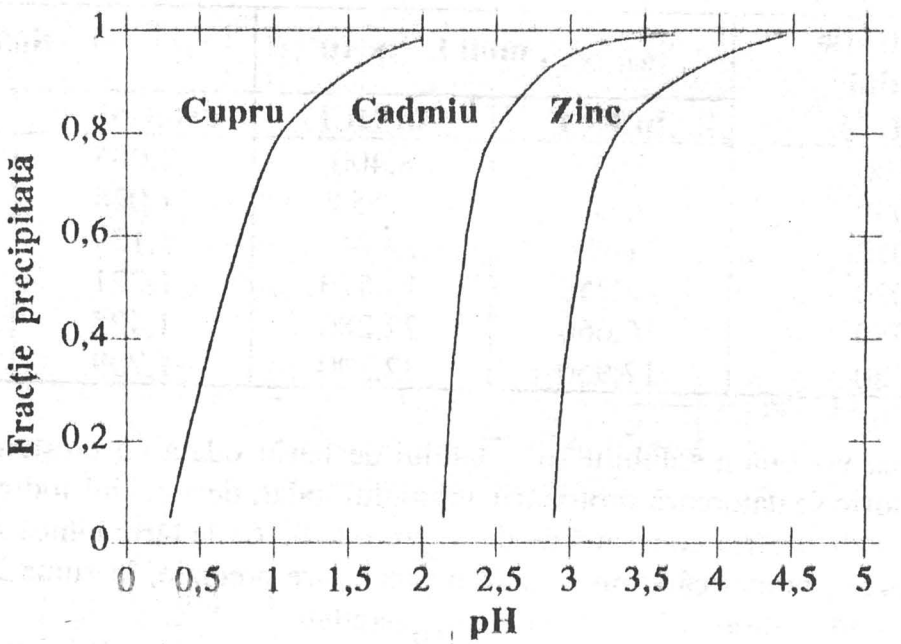


Fig. 6.2. Precipitarea soluţiilor de Cu^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+} (0,001 M) cu acid chinaldinic (0,003 M).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Variația fracției precipitate cu pH–ul soluției se poate observa bine în figura 6.2. În această figură este prezentată precipitarea chinaldinaților (MQ_2) de cupru (Cu^{2+}, $K_{sp} = 1{,}6\times10^{-17}$), cadmiu ($Cd^{2+}$, $K_{sp} = 5{,}0\times10^{-13}$) și zinc ($Zn^{2+}$, $K_{sp} = 1{,}6\times10^{-14}$).

Din figura 6.2 se observă că, dacă soluția se tamponează la pH = 2, este posibilă o separare cantitativă a cuprului de ceilalți ioni metalici

Influența protonării asupra solubilității sărurilor acizilor tari. Anionii acizilor tari nu se protonează. Deci, în soluție neformându-se acizi slab disociați, influența prezenței H^+ poate fi neglijată. Totuși, în unele cazuri, aciditatea nu trebuie exagerată, căci solubilitatea poate să crească datorită formării de complecși acizi solubili:

$$AgCl + 2HCl \rightleftharpoons H_2[AgCl_3] \qquad \text{(vi.21)}$$

La fel, în cazul sărurilor acizilor tari bibazici, așa cum sunt sulfații, disocierea acidului sulfuric este practic totală în prima treaptă. Dar în treapta a doua disocierea este mai redusă și în soluție se pot forma sulfați acizi, care au o solubilitate pronunțată.

6.2.2.2.5. Influența agenților redox asupra solubilității sărurilor

Așa după cum s-a mai arătat, solubilitatea unei sări crește dacă activitatea unuia dintre ionii săi scade. Așa se întâmplă și în cazul prezenței, în sistemul eterogen, a unui agent de oxido–reducere.

Să reconsiderăm echilibrul (6.6):

$$\left(M_mN_n\right)_{solid} \rightleftharpoons \left(M_mN_n\right)_{lichid} \rightleftharpoons \left(mM^{n+}\right)_{lichid} + \left(nN^{m-}\right)_{lichid} \qquad (6.6)$$

Dacă la sistemul respectiv se adaugă un agent care participă la reacții de oxidare sau de reducere cu ionii sării, atunci echilibrul se deplasează spre stânga, în sensul dizolvării acesteia. Să luăm, de exemplu, reacția de precipitare a unei sulfuri metalice:

$$M^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons MS \qquad \text{(vi.22)}$$

Dacă la soluție se adaugă un agent oxidant, cum este bromul (Br_2), acesta oxidează anionul sulfură (S^{2-}) la sulf elementar și sulfura metalică se solubilizează.

Sau, dacă în timpul reacției de precipitare a cromatului de argint:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 \qquad \text{(vi.23)}$$

se adaugă un reducător, așa cum este alcoolul, care reduce Cr(VI) la Cr(III), sau chiar Ag^+ la argint metalic. Și în acest caz se obține solubilizarea cromatului de argint format.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bineînțeles că și aici s-a neglijat aciditatea soluției care poate să activeze sau să inhibe procesul de oxido–reducere.

6.2.2.2.6. Influența solventului asupra solubilității sărurilor

Stabilitatea unei specii chimice într-un solvent depinde de energia liberă a acesteia, care la rândul ei este corelată cu constanta dielectrică a solventului.
Astfel, diferența dintre energia liberă a unui ion în doi solvenți, cu constante dielectrice ε_1 și ε_2, se exprimă prin ecuația *Born – Scatchard*:

$$F_2^0 - F_1^0 = \Delta F_{12}^0 = \frac{Z^2 e^2}{2}\left(\frac{1}{r_2 \varepsilon_2} - \frac{1}{r_1 \varepsilon_1}\right) \qquad (6.45)$$

în care F_1^0 și F_2^0 sunt energiile libere ale ionului în cei doi solvenți; ΔF_{12}^0 este diferența de energie liberă; Z este sarcina ionului; r_1 și r_2 sunt razele ionului în solvenții 1și 2; e este sacina electronică.

Un coeficient de distribuție a unui ion *i* între cei doi solvenți poate fi definit, ca și în cazul distribuției unui nelectrolit. Diferența dintre energia liberă a unui ion *i* între doi solvenți se poate prezenta și prin relația:

$$\Delta F_{12} = -RT \ln D_1^2(i) \qquad (6.46)$$

în care coeficientul de distribuție $D_1^2(i)$ este egal cu raportul concentrațiilor de echilibru ale ionului în solvenții 1 și 2, stabilit experimental.

Raportul solubilităților unei sări MN în solvenții 2 și 1 se poate exprima prin coeficienții de distribuție a unui singur ion:

$$\frac{S_2}{S_1} = \left[D_1^2(M)\right]\left[D_1^2(N)\right] \qquad (6.47)$$

Din punct de vedere calitativ această ecuație arată că solubilitatea unei sări într-un solvent este proporțională cu constanta dielectrică a acestuia. De asemenea, solubilitățile sărurilor cu ioni mici și sarcini mari sunt afectate mai mult de schimbările constantelor dielectrice. Practic, se întâlnește aceeași dificultate în alegerea razelor ionice și evaluarea constantei dielectrice în vecinătatea ionilor, ca și în cazul soluțiilor apoase.

Problema variației solubilității cu schimbarea solventului este foarte complicată pentru că nu există o teorie unitară care să satisfacă toate aspectele observate. Fiecare solvent poate fi considerat, mai mult sau mai puțin, ca un caz unic. Complicațiile apar și datorită faptului că în solvenții cu constantă dielectrică mică echilibrele de precipitare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sunt diferite de situațiile în care valoarea constantei dielectrice este mare. În primul caz electroliții se găsesc sub formă de perechi ionice, apoi, în funcție de natura solventului, se pot forma combinații complexe.

Totuși, prin alegerea potrivită a solventului se pot efectua unele precipitări selective. Exemple de separări realizate în acest mod sunt:

a) percloratul de sodiu ($NaClO_4$) este insolubil în dietil eter, în schimb fracția molară a $LiClO_4$, în soluție saturată, ajunge la 0,442 și deci acesta poate fi precipitat cu ClO_4^- în prezența Na^+;

b) iodura de potasiu este, în dioxid de sulf, de 1000 de ori mai solubilă decât bromura de potasiu.

6.2.3. Factorii fundamentali care afectează solubilitatea compușilor ionici

6.2.3.1. Energia liberă a soluției

Schimbarea energiei libere a soluției, $\Delta F_{soluție}$, pentru reacția de dizolvare $\left(M_mN_n\right)_{solid} \rightarrow \left(mM + nM\right)_{soluție}$ în condiții constante de temperatură și presiune, este:

$$\Delta F_{soluție} = - RT \ln K_{sp} \qquad (6.48)$$

Modificarea energiei libere a soluției depinde atât de căldura de reacție, $\Delta H_{soluție}$, cât și de entropia soluției, $\Delta S_{soluție}$, conform ecuației:

$$\Delta F_{soluție} = \Delta H_{soluție} - T\Delta S_{soluție} \qquad (6.49)$$

Coeficientul de temperatură al produsului de solubilitate se exprimă prin relația:

$$\frac{d \ln K_{sp}}{dT} = \frac{\Delta H_{soluție}}{RT^2} - \frac{\Sigma_{\nu_i}}{T} = \frac{\Delta H_{soluție}}{RT^2} \qquad (6.50)$$

în care Σ_{ν_i} este variația numărului de moli: suma numărului de moli a produsului minus suma numărului de moli ai rectanților. Când $\Delta H_{soluție}$ este independentă de temperatură, ecuația (6.50) poate fi integrată pentru a rezulta raportul produselor de solubilitate la două temperaturi, T_1 și T_2, conform

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln \frac{K_{sp_1}}{K_{sp_2}} = \frac{\Delta H_{soluție}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (6.51)$$

Dacă $\Delta H_{soluție}$ variază cu temperatura, diferența dintre căldura capacitivă a reactanților și a produșilor de reacție poate fi redată prin ecuația (6.3d).

Pentru substanțele ionice, căldura soluției este dată de valoarea absolută a diferenței dintre două cantități importante, energia de rețea a solidului cristalizat și suma căldurilor de hidratare a ionilor. Energia de rețea, U, este valoarea cu semn schimbat a căldurii molare dezvoltate în reacția:

$$M^+_{(g)} + N^-_{(g)} \longrightarrow MN_{(s)} \qquad (6.52)$$

în care, prin *g* se specifică starea gazoasă și prin *s* starea solidă. Suma căldurilor de hidratare a ionilor este suma căldurilor molare eliberate în reacțiile:

$$M^+_{(g)} \longrightarrow M^+_{(soluție)} \qquad (6.53)$$

$$N^-_{(g)} \longrightarrow N^-_{(soluție)} \qquad (6.54)$$

Aplicând aceste definiții rezultă

$$\Delta H_{soluție} = \Sigma \Delta H_{hi} + U \qquad (6.55)$$

Suma căldurilor de hidratare a ionilor are semn negativ, în valoarea ei absolută fiind mai mare decât energia de rețea a unui compus solubil. Pentru un compus puțin solubil energia de retea este mai mare decât valoarea absolută a sumei căldurilor ionice de hidratare.

Energia de rețea. Energia de rețea, exprimată în kcal mol^{-1}, se poate calcula din ecuațiile:

$$U = \frac{N A e^2 z^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n_B}\right) \qquad (6.56a)$$

sau

$$U = \frac{332 A z^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n_B}\right) \qquad (6.56b)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care N – numărul lui Avogadro; A – constanta Madelung, care depinde de aranjamentul cristalin; e – sarcina electronului; z – valența anionului; R_0 – distanța minimă dintre anion și cation în rețeaua cristalină; n_B – exponentul lui Born.

Forțele de respingere în cristal depind de n_B, care este o funcție de configurația electronică a ionilor.

Tabele 6.4 și 6.5 prezintă exemple de valori ale constantei Madelung și, respectiv, ale exponentului lui Born.

Tabelul 6.4. Valorile constantei lui Madelung pentru trei structuri cristaline.

Cristal	Tipul structurii	A
Clorură de sodiu, NaCl	M^+N^-	1,748
Fluorină	$M^{2+}N_2^-$	5,039
Corindon	$M_2^{3+}N_3^-$	25,031

Tabelul 6.5. Valorile exponentului lui Born pentru diferite tipuri de ioni.

Tipul de ion	n_B
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe,Au^+	12

Mărimea și variația energiilor de rețea ale halogenurilor alcaline, calculate cu ajutorul ecuațiilor (6.56a) și (6.56b) sunt prezentate în tabelul 6.6.

Tabelul 6.6. Energii de rețea ale halogenurilor alcaline.

Metalul alcalin	U, kcal mol^{-1}			
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	243,6	200,2	198,5	176,1
...	...	...	...	...
...	...	...	...	...
Cs^+	175,7	153,1	149,6	142,5

Pentru rețelele unei structuri date, o creștere a valorii lui Z conduce la o mărire semnificativă a energiei de rețea. Aceasta se datorează nu numai pentru că U depinde de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Z^2, ci și faptului că valoarea lui R_0 descrește cu Z. De exemplu, comparând cristalele izoelectrice $Na^+ Cl^-$ și $Mg^{2+} S^{2-}$, Pauling a găsit R_0 ca având valorile 2,81 și respectiv 2,54 Å. Pentru majoritatea cristalelor ionice, valoarea lui R_0 este suma razelor cristalografice ale ionilor.

Energia de hidratare. Folosind ecuația (6.55) se poate calcula suma căldurilor ionice de hidratare pentru un număr semnificativ de compuși. Sau aceasta poate rezulta și din diferența dintre căldurile de formare a unui compus ionizat în faza gazoasă și în cea apoasă. Dar, căldura molară de hidratare nu se poate măsura direct pentru fiecare ion în parte; experimental se poate obține doar suma căldurilor ionilor ce constituie un compus dat. Totuși, pentru a determina valori individuale relative ale acestor mărimi este necesară o referință, care este căldura de hidratare a H^+ egală cu zero.

Entropiile unui mare număr de ioni în soluție apoasă pot fi determinate prin raportare la entropia ionului de hidrogen. Când se pot calcula entropiile ionilor în faza apoasă, utilizând, de exemplu, ecuația *Sackur – Tetrode* dată mai jos (vezi secțiunea 6.2.3.2), se poate obține și entropia molară ionică de hidratare. Apoi, energia liberă de hidratare se calculează cu ajutorul căldurilor și entropiilor de hidratare.

Tabelul 6.7 prezintă câteva valori ale funcțiilor de hidratare ionică selectate din literatura de specialitate.

Tabelul 6.7. Valori selectate ale funcțiilor de hidratare ionică.

Specia ionică	ΔH_h, kcal mol^{-1}	ΔS_h, cal $grad^{-1}$ mol^{-1}	ΔF_h, kcal mol^{-1}
H^+	0	0	0
Li^+	137,67	–2,40	138,39
Na^+	163,79	5,10	162,27
K^+	183,98	13,60	179,92
Ag^+	147,10	3,74	146,02
Ca^{2+}	140,77	1,80	140,23
Mn^{2+}	80,40	– 9,50	83,20
Cu^{2+}	19,45	–14,50	23,77
F^-	– 381,00	– 63,10	– 361,00
I^-	– 330,30	– 40,32	– 318,30

Born a arătat că termenul electric al modificării energiei libere a unei sfere de rază r și sarcină ze, transferată din vid într-un mediu cu constantă dielectrică ε, este:

$$\Delta F_{es} = \frac{z^2 e^2}{2r}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) \qquad (6.57)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din cauză că $\Delta S = -\left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)_p$, termenul electric care intervine în modificare, exprimată ca entropie este:

$$\Delta S_{es} = -\left(\frac{z^2 e^2}{2r\varepsilon}\right)\left(\frac{d\ln\varepsilon}{dT}\right) \qquad (6.58)$$

Prin aplicarea la soluţii apoase, la 25 °C, ecuaţia (6.57) devine

$$\Delta F_{es} = -164\frac{z^2}{r} \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.59)$$

iar ecuaţia (6.58) se transformă în:

$$\Delta S_{es} = -9{,}42\frac{z^2}{r} \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad (6.60)$$

în care r este raza ionică, în Å.

Din aceste ecuaţii se observă că intervenţia funcţiilor de hidratare şi a energiilor de reţea în procesele de solubilizare s-ar putea explica numai pe baza unui model în care atracţiile şi respingerile electrostatice joacă un rol predominant. S-a observat că o mare dificultate în aplicarea ecuaţiilor de mai sus rezidă în alegerea corectă a valorii razei ionice. Calcularea solubilităţii teoretice a unui număr mare de compuşi ionici cu ajutorul ecuaţiilor expuse mai sus nu este uşoară. Numeroasele aproximări şi influenţa fiecărui parametru asupra solubilităţii (în special a căldurii de hidratare) nu pot fi făcute cu suficientă precizie şi din această cauză nu pot fi evitate erorile care fac ca rezultatele obţinute de către diferiţi cercetători să difere mult între ele.

Entropia soluţiei. La dizolvarea unui compus solid MN variaţia entropiei se reprezintă prin relaţiile (6.61a) sau (6.61b):

$$\Delta S^0_{\text{soluţie}} = \left(S^0_M + S^0_N\right)_{\text{soluţie}} - \left(S^0_M + S^0_N\right)_{\text{solid}} \qquad (6.61a)$$

$$\Delta S^0_{\text{soluţie}} = \left(S^0_M + S^0_N\right)_{\text{soluţie}} - \left(S^0_{MN}\right)_{\text{solid}} \qquad (6.61b)$$

Valorile entropiei pentru majoritatea ionilor în soluţie şi a compuşilor solizi se găsesc tabelate în literatura de spacialitate. Acestea pot fi folosite, însă pentru explicarea calitativă a tendinţelor în variaţia $\Delta S_{\text{soluţie}}$ este necesar să se examineze expresia ecuaţiilor matematice ce definesc entropia. Astfel, Latimer propune ecuaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S^0_{298} = \frac{3}{2} R \ln(\text{masa atomica}) - 0{,}94 \qquad (6.62)$$

pentru a defini contribuţia fiecărui element la entropia unui compus solid. Această reprezentare este suficient de precisă pentru sărurile simple, aşa cum sunt halogenurile alcaline. În realitate însă contribuţiile elementelor uşoare sunt puţin mai mici decât cele ale elementelor grele şi ceva mai mari decât cele care rezultă din ecuaţia (6.62). Entropia absolută a ionilor simpli în soluţie se exprimă prin relaţia lui *Laidler*:

$$S^0 = \frac{3}{2} R \ln(\text{masa atomica}) + 15 + S^0_{es} \qquad (6.63)$$

Prin combinarea ecuaţiilor (6.62) şi (6.63) cu (6.61a) rezultă:

$$\Delta S^0_{\text{soluţie}} = 31{,}9 + S^0_{esM} + S^0_{esN} \qquad (6.64)$$

Ecuaţia (6.64) arată că nu există o dependenţă directă între entropie şi masa atomică a speciilor M şi N. Variabilele importante sunt termenii electrici din soluţie S^0_{esM} şi S^0_{esN}. Entropiile ionilor cu raze mici şi sarcini mari sunt, în soluţie, mai negative decât cele ale ionilor cu raze mari şi sarcini mici. De altfel, Gurney a stabilit diferenţa de entropie datorată ionilor mici care produc ordine în soluţie şi ionilor mari care produc dezordine. Acest efect acţionează în sensul creşterii solubilităţii sărurilor compuse din ioni mari.

6.2.3.2. Influenţa parametrilor ionici asupra solubilităţii

Solubilitatea sării M_mN_n este determinată de variaţia energiei libere care, la rândul ei, se exprimă prin:

$$\Delta F_{\text{soluţie}} = m\Delta F_{h_M} + m\Delta F_{h_N} - m\Delta F_{\text{reţea}} \qquad (6.65)$$

Modificarea energiei libere, $\Delta F_{\text{reţea}}$, pentru formarea reţelei cristaline din ioni gazoşi este:

$$\Delta F_{\text{reţea}} = -U - T\left(mS^0_{M(\text{solid})} + nS^0_{N(\text{solid})} - mS^0_{N(\text{gaz})} - nS^0_{N(\text{gaz})}\right) \qquad (6.66)$$

Entropiile ionilor simpli monoatomici în fază gazoasă, la 25 °C, se pot calcula prin utilizarea ecuaţiei *Sackur – Tetrode*:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S_g^0 = 26{,}0 + \left[\frac{3}{2} R \ln(\text{masa atomica})\right] \qquad (6.67)$$

Înlocuind ecuațiile (6.67), (6.62) și (6.56b) în ecuația (6.66), pentru T = 298 °K, rezultă:

$$\Delta F_{\text{rețea}} = -\left(332\frac{Az^2}{R_0}\right)\left[1-\left(1-n_B\right)\right]+8{,}03\left(m+n\right) \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.68)$$

Expresia Latimer pentru energiile de hidratare permite o prelucrare matematică și dacă se substituie ecuațiile (6.59) și (6.68) în ecuația (6.65), se obține:

$$\Delta F_{\text{soluție}} = \frac{164\, z_+^2\, m}{r_+ + 0{,}85} - \frac{164 z_-^2 n}{r_- + 1} + \frac{332 A z_-^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n_B}\right) - 8{,}03\left(m+n\right) \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.69)$$

Ecuația (6.69) este probabil precisă numai pentru variația 5 la 10 kcal. Modificarea solubilității într-o serie de săruri similare în care cationii diferă și anionul rămâne același se obține prin diferențierea ecuației (6.70) în funcție de r:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{soluție}}}{\partial r_+}\right)_{r_-} = \frac{164\, z_+^2\, m}{\left(r_+ + 0{,}85\right)^2} - \frac{332\, A z_-^2}{R_0^{\,2}}\left(1-\frac{1}{n_B}\right)\left(\frac{\partial R_0}{\partial r_+}\right)_{r_-} \qquad (6.70)$$

și invers, pentru același cation și schimbând anionul, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{soluție}}}{\partial r_-}\right)_{r_+} = \frac{164\, z_-^2\, n}{\left(r_- + 0{,}85\right)^2} - \frac{332\, A z_-^2}{R_0^{\,2}}\left(1-\frac{1}{n_B}\right)\left(\frac{\partial R_0}{\partial r_-}\right)_{r_+} \qquad (6.71)$$

O modificare mică a termenului $\left(1-\frac{1}{n_B}\right)$ în funcție de r_+ și r_- se poate neglija în ecuațiile (6.70) și (6.71).

Ecuațiile (6.70) și (6.71) reprezintă diferențele dintre două mărimi: primul termen arată variația energiei de hidratare și al doilea termen arată variația energiei de rețea. Odată cu creșterea valorii lui r_+, la r_- constant, ambele energii de hidratare și de rețea scad. Variația solubilității depinde de cuantumul cu care aceste cantități descresc. Dacă energia de rețea descrește într-o măsură mai mare decât cea de hidratare, solubilitatea crește. Și invers, dacă energia de rețea descrește cu o cantitate mai mică decât cea de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidratare, solubilitatea scade. O comportare similară se produce şi atunci când raza anionului (r_-) creşte, în timp ce raza cationului (r_+) rămâne constantă. Aceasta se poate constata în cazul tuturor sărurilor în care energiile de reţea sunt cu mult mai mari decât cele de hidratare şi când modificările razelor ionice pot influenţa solubilitatea primară acţionând la nivelul energiilor de reţea.

Aşa se explică faptul că solubilităţile sărurilor metalelor alcalino–teroase cu anioni mari ($S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_4^-, CrO_4^{2-} şi NO_3^-) descresc în ordinea $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$, în timp ce solubilităţile compuşilor cu anioni mici (de exemplu hidroxizi) descresc în ordine inversă. La fel, ordinea descreşterii solubilităţii florurilor este $Ba^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$, pe când în cazul carbonaţior ordinea este $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+}$. Plasarea solubilităţii florurii de magneziu între cele de bariu şi stronţiu se explică prin faptul că MgF_2 cristalizează în structura rutilului (număr de coordinare 6) din cauza dimensiunii mici a ionului Mg^{2+} ($r_+ = 0{,}65$ Å).

6.2.3.3. Solubilitatea sărurilor metalelor tranziţionale

În cazul metalelor tranziţionale, orbitalii d fiind saturaţi cu electroni, se produce un efect de *despicare* care este interesant şi important, în acelaşi timp. Orbitalul s degenerat al ionului gazos se despică în două seturi, cauzând înconjurarea ionului metalic cu un octaedru de ioni sau de grupe dipolare. Fiecare câmp produs în jurul ionului metalic din reţeaua cristalului şi din soluţie este ocupat de molecule de apă sau de liganzi. Electronii din setul de energie joasă al orbitalilor d determină o stabilizare a configuraţiei în timp ce electronii din setul de energie ridicată p provoacă destabilizare. Efectul de destabilizare apare la acei ioni în care configuraţia electronică a stării fundamentale este simetrică, aşa cum este cazul stării spectroscopice S. Astfel, în prima serie de tranziţie destabilizarea se produce în acei ioni a căror ocupare cu electroni corespunde schemei $3d^0$ (Ca^{2+}), $3d^5$ (Mn^{2+}, Fe^{3+}), sau $3d^{10}$ (Cu^{2+}, Zn^{2+}).

Tabelul 6.8. Solubilităţile şi energiile de reţea ale carbonaţilor şi sulfurilor unor metale tranziţionale divalente, la 25 °C.

Carbonaţi	pK_{sp}	U, kcal mol^{-1}	Sulfuri	pK_{sp}	U, kcal mol^{-1}
$CaCO_3$	8,32	701	CaS	~ 3	733
$MnCO_3$		762	MnS	13,2	791
$FeCO_3$	10,3	778	FeS	16 – 16,5	816
$CoCO_3$	12,0	809	CoS	24,7	852
$NiCO_3$	6,9	815	NiS	25	861
$CuCO_3$	9,9	821	CuS	35,4	885
$ZnCO_3$	7,0	808	ZnS	24	852

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La ionii divalenți, stabilitatea unui compus (în stare solidă sau în soluție) crește în ordinea $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+}$. Aceasta este și ordinea scăderii razei ionice și a creșterii numărului atomic, care antrenează și o creștere a densității de sarcină a ionului metalic. Efectul stabilizării câmpului cristalin este creșterea stabilității compusului respectiv al ionului divalent M^{2+}.

Într-un câmp octaedric, ordinea stabilității ionilor este $Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+}$. Cu(II) nu respectă această ordine datorită faptului că ionul de cupru manifestă o tendință pronunțată de a forma compuși plan–pătratici. Intensitatea stabilității câmpului cristalin depinde de creșterea distanței dintre un ion sau dipol față de ionul metalic central. Compușii în care atomii vecini sunt atrași puternic de ionul metalic central prezintă o stabilitate crescută. Diferența dintre stabilitățile compușilor solizi de Ca(II) și Zn(II) este mai mare decât în alte cazuri.

Energiile de hidratare ale ionilor metalelor tranziționale au efect asupra stabilizării câmpului cristalin. Datele obținute de Rossini și colaboratorii săi și prezentate în tabelul 6.8 susțin aceste afirmații.

Toți compușii solizi în care stabilizarea este mai mică vor arăta o creștere a solubilității, care urmează ordinea de stabilizare a acva–ionilor: Fe(II) < Co(II) < Ni(II) > Cu(II).

Solubilitățile sulfurilor, care au energii mari de rețea, variază cu aceste energii. Astfel de exemple sunt: sulfura de cupru(II), care are cea mai stabilă rețea, este cel mai puțin solubilă; sulfura de calciu, cu rețeaua cea mai puțin stabilă, este cea mai solubilă în seria Ca(II) → Zn(II).

6.2.3.4. Modelul electrostatic al solubilității

Elaborarea unui model electrostatic ar fi bine venită pentru a explica mărimea și modificarea solubilității unui număr apreciabil de săruri. Dar, din păcate, acest lucru nu poate fi aplicat universal. De exemplu, razele ionice ale potasiului și argintului sunt foarte apropiate (1,33 Å și respectiv 1,26 Å). În alcătuirea unui model electrostatic, solubilitățile sărurilor acestor metale ar trebui să fie comparabile, lucru care nu este observat experimental. Halogenurile de argint prezintă o scădere continuă și semnificativă a solubilității cu creșterea masei atomice a anionului, fapt ce nu se poate explica printr-un model electrostatic. Energia de rețea a AgCl este cu aproape 48 kcal mai mare decât cea a KCl. energia de hidratare a ionului Ag^+ este, de asemenea, mai mare decât cea a K^+, însă solubilitatea AgCl este mai redusă. Aceste diferențe se datorează razei mici a ionului Ag^+ dar și tendinței acestuia de a forma legături covlente.

Caracterul covalent al unei legături A–B depinde de diferența electronegativității speciilor A și B (L. Pauling). Atunci când diferența este mare, legătura este în majoritate ionică, iar când diferența este mică, legătura poate avea un caracter covalent pronunțat. Pe baza electronegativităților, L. Pauling a apreciat că pentru cristalele de AgF, AgCl, AgBr și AgI ponderea caracterului covalent este de 10, 24, 26 și respectiv 46 %. O creștere a caracterului covalent conduce la o creștere a energiei de rețea mai mare decât cea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

calculată pe baza unui model electrostatic. La fel, odată cu creşterea masei atomice a anionului s-a înregistrat scăderea solubilităţii halogenurilor argintului. Totuşi, AgF are o solubilitate apreciabilă, fapt care o apropie de florurile metalelor alcaline. În acest caz s-ar putea aplica modelul electrostatic.

Valorile entropiei ($\Delta S_{soluţie}$) sunt cu zece unităţi mai pozitive pentru halogenurile de potasiu faţă de cele de argint. Această diferenţă este suficientă pentru ca, la 300 °K, solubilităţile halogenurilor de argint să fie de numai 10 % din cele ale halogenurilor corespunzătoare ale potasiului.

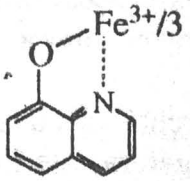
Atunci când legătura covalentă se asociază cu configuraţia geometrică, stabilitatea compusului creşte foarte mult. Astfel, legătura covalentă din di–metil glioximatul de nichel, a cărui moleculă este, din punct de vedere geometric, aproape identică cu cea a di–metil gloximatului de cupru, face ca sarea de nichel să fie de aproape 10^6 ori mai insolubilă. Explicaţia constă în faptul că cristalul compusului de nichel este alcătuit din pachete plan–pătratice şi diamagnetice, aranjate astfel încât să se poată forma lanţuri de atomi metalici. Posibilitatea de formare a legăturilor metalice între atomii vecini rezidă într-o stabilitate deosebită a acestui compus. Sarea de cupru, nebeneficiind de o asemenea structură, este mult mai instabilă şi, implicit, solubilă.

Iată deci cum procesul de solubilizare depinde de foarte mulţi factori, unii acţionând contradictoriu sau provocând perturbări de stabilitate, cauză din care este foarte greu să se elaboreze un model electrostatic universal valabil şi care să explice în mod corect procesele de solubilizare a compuşilor chimici, sintetici sau naturali.

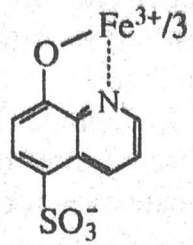
6.2.3.5. Solubilizarea complecşilor

În procesul de complexare moleculele de apă din sfera primară de hidratare a unui acva – ion metalic sunt subtituite cu acelea de ligand. Complexul rezultat are o energie de hidratare joasă dacă prezintă o mare proporţie de grupări nepolare în loc de solvent. Un astfel de complex este instabil în soluţie şi, dacă este neutru, va arăta numai o solubilitate redusă în soluţii apoase. Astfel, 8–hidroxi chinolaţii metalici neutrii sunt insolubili în apă dar se dizolvă foarte bine în solvenţi organici aşa cum este cloroformul.

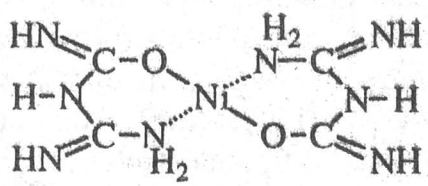
Solubilitatea unui complex în soluţie apoasă poate să crească dacă ligandul conţine o gupare încărcată electric necombinată. De exemplu 8–hidroxi chinolatul de Fe(II)



①



②



③

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(oxinatul de Fe, ①) este insolubil în apă, dar derivatul sulfonic (②) este solubil. În schimb, în cloroform situaţia se inversează.
Prezenţa unui număr mare de grupări hidrofile în ligand joacă acelaşi rol ca şi gruparea cu sarcină necombinată. Compusul ③, diguanil ureatul de Ni(II) este solubil în apă, deşi este neutru.

S-a observat că solubilităţile sărurilor compuşilor organici cu ioni metalici depind de masa moleculară. Într-o serie analoagă de săruri, acelea care au masa moleculară ridicată (şi conţin un număr mare de grupe hidrofobice) sunt puţin solubuile în apă. Un exemplu îl constituie concentraţiile la saturaţie ale benzen sulfonatului de calciu (M = 197 g mol^{-1}) şi naftalen–2–sulfonatului de calciu (M = 240 g mol^{-1}) care au valori de 1,74 N şi respectiv 0,0437 N.

Sărurile cu masă moleculară mare au, în general, şi un volum molecular mare. Din această cauză ele pot juca rolul de agenţi de precipitare mai sensibili pentru detecţia ionilor metalici. Un exemplu în acest sens sunt diluţiile la care poate fi precipitat Cu(I), dintr-o soluţie 0,2 N de acid mineral, de către următorii agenţi de precipitare: acidul tioglicolic la 1 : 2×10^5, anilida acestui acid la 1 : 4×10^6 şi de către α–naftil amidă la 1 : 10^7.

Efecte asemănătoare se observă şi în cazul 8–hidroxi chinolaţilor metalici. Astfel, complecşii nesubstituiţi sunt solubili în soluţii diluate de acizi minerali, însă derivaţii lor 5,7–dicloro– şi 5,7–dibromo–substituiţi de Cu(II), Fe(II), Ti(IV) şi Hg(II) sunt insolubili în acizi minerali.

Sărurile complexe ale 8–hidroxi chinolinei cu metalele au fost bine studiate de către Charles, Näsänen şi Kolthoff şi Sandell. În tabelul 6.9 se prezintă unele date termodinamice caracteristice acestor săruri.

Tabelul 6.9. Date termodinamice ale soluţiilor şi energii relative de reţea ale unor 8–hidroxi chinolaţi metalici la 25 °C.

Complex metalic	pK_{sp}	$\Delta F_{soluţie}$, kcal mol^{-1}	$\Delta H_{soluţie}$, kcal mol^{-1}	$\Delta S_{soluţie}$, cal $K^{-1}mol^{-1}$	$U_{M(OX)_2}$, kcal mol^{-1}
Mg^{2+}	15,4	21,1	8,3	– 43	77,7
Ca^{2+}	11,0	15,0	9,4	– 19	0,0
Mn^{2+}	21,7	29,6	16,4	– 44	67,3
Co^{2+}	24,8	33,8	19,5	– 48	120,4
Ni^{2+}	26,1	35,6	21,1	– 49	134,3
Cu^{2+}	29,7	40,5	25,7	– 50	137,5
Zn^{2+}	24,3	33,1	19,4	– 46	117,9
Sr^{2+}	9,3	12,7	4,6	– 27	-40,1
Ba^{2+}	8,3	11,4	8,9	– 8	-69,6

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În seria oxinaţilor metalelor alcalino–teroase se constată o scădere a energiilor de reţea în ordinea Mg > Ca > Sr > Ba ceea ce corespunde ordinii creşterii razei ionice. Scăderea razei ionice în ordinea Ca > Mn> Zn corespunde creşterii energiei de reţea. Stabilizarea câmpului cristalin fac ca energiile de reţea din oxinaţii de Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} şi Cu^{2+} să fie mai mari decât cele estimate luând în consideraţie numerele lor atomice şi razele lor ionice. Energia de reţea a $Cu(OX)_2$ este mai mare decât cea a $Ni(OX)_2$, cu toate că stabilizarea în câmp cristalin a compusului de nichel este mai mare decât în cazul cuprului. Acest fapt poate fi explicat prin contribuţia numărului atomic mai mare al cuprului ce compensează efectul de stabilizare mai redus. Din tabelul 6.9 se poate observa că valorile produsului de solubilitate (pK_{sp}) variază cu energia liberă a soluţiei, $\Delta F_{soluţie}$. Variaţiile entropiei ($\Delta S_{soluţie}$) intervin, de asemenea, în modificările de solubilitate ale oxinaţilor metalelor alcalino–teroase.

Împiedicarea sterică poate şi ea să joace un rol important în determinarea solubilităţilor ionilor complecşi. Prezenţa unei grupări metil în poziţia 2 a nucleului aromatic din oxină previne precipitarea complexului cu aluminiu, acest ion fiind voluminos.

Solubilitatea complecşilor depinde şi de mărimea ionului cu sarcină contrară. Astfel, percloratul feric este foarte solubil, însă un ion complex cu volum mare, aşa cum este tris(1,10–fenatrolina)Fe(III) formează un perclorat foarte puţin solubil. În schimb, sărurile fierului(III)–fenantrolină cu ionii mici, de exemplu clorura, sunt foarte solubile. Iată de ce, pentru precipitarea cantitativă a combinatiilor complexe se utilizează ionii cu volum mare.

6.2.4. SOLUBILIZAREA SUBSTANŢELOR ANORGANICE GREU SOLUBILE

Majoritatea metodelor chimice de analiză calitativă şi, mai ales, cantitativă se bazează pe reacţii care se petrec în fază lichidă şi din această cauză, înainte de a fi analizat, analitul trebui trecut în soluţie (dizolvat). Problema dizolvării se pune în cazul analizei de aliaje, minereuri şi roci.

La prezentarea factorilor fundamentali care intervin în procesul de solubilizare s-a arătat că un rol important revine energiei libere a soluţiei care, la rândul ei, depinde de produsul de solubilitate, căldura de reacţie, energia de reţea, energia de hidratare şi entropia compusului în soluţie. O corelare a solubilităţii cu aceşti factori şi cu bilanţul termic al soluţiei conduce la următoarele concluzii generale:

❖ Pentru un compus uşor solubil suma căldurilor de hidratare a ionilor este mai mare, în valoare absolută, decât energia de reţea, în timp ce pentru un compus greu solubil situaţia se inversează.

❖ Solubilitatea unei sări variază invers proporţional cu valoarea energiei de reţea, care, la rândul ei creşte odată cu creşterea valenţei ionilor componenţi şi cu scăderea razei acestora.

❖ Rolul funcţiilor de hidratare (energia liberă de hidratare, căldura ionică de hidratare şi entropia molară de hidratare) şi al energiei de reţea asupra solubilităţii s-ar putea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

explica numai pe baza unui model în care atracţiile şi respingerile electrostatice să joace un rol predominant. Dar, calcularea solubilităţii din ecuaţii deduse pe criterii termodinamice este foarte dificilă din cauza numeroaselor aproximări, mai mult sau mai puţin justificate, şi influenţei multiplilor parametrii energetici şi nu în ultimul rând ionici (numărul lui Avogadro, constanta lui Madelung, exponentul lui Born, masa atomică, valenţa şi raza ionului) care conduc la diferenţe prea mari între datele calculate de diferiţi cercetători.

❖ Calcularea variaţiei entropiei în timpul procesului de dizolvare arată că ionii cu dimensiuni mici produc *ordine în soluţie* pe când cei voluminoşi induc o anumită *dezordine* şi deci solubilitatea creşte odată cu dimensiunile ionilor sării.

❖ Solubilitatea unei sări M_mN_n creşte odată cu creşterea energiei libere a soluţiei. Aceasta depinde de diferenţa dinte suma energiilor libere de hidratare a ionilor şi energia liberă de reţea. Odată cu creşterea razei ionice (r_+ sau r_-) valorile ambelor energii scad. Solubilitatea creşte atunci când energia de reţea scade cu o cantitate mai mare decât energia de hidratare. Dacă energia de hidratare scade mai mult decât cea de reţea, solubilitatea scade.

Iată deci o serie de complicaţii care conduc la concluzia că nu se poate elabora un model electrostatic universal valabil pentru prezicerea solubilităţilor diferiţilor compuşi chimici, aceasta cu atât mai mult cu cât este vorba de dizolvarea unor compuşi anorganici sintetici şi naturali aşa cum sunt aliajele şi probele de minereuri şi roci.

6.2.4.1. Dizolvarea pe cale umedă

Este vorba despre dizolvarea unor săruri ale acizilor slabi şi a unor probe de metale şi aliaje cu ajutorul soluţiilor, diluate sau concentrate, de acizi tari şi de baze tari, la rece sau la cald.

Carbonaţii naturali, insolubili în apă, se dizolvă cu uşurinţă în soluţii diluate de acizi minerali, la temperatura camerei. Această dizolvare are la bază reacţia de dislocuire a anionului acidului slab de către cel al acidului tare:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3 \qquad (vi.24)$$

***Sulfurile* minerale.** Datorită faptului că H_2S este tot un acid slab, sulfurile minerale ar trebiu să se dizolve la fel ca şi carbonaţii. Acestea însă au produse de solubilitate foarte mici şi, de aceea, pentru dizolvarea lor sunt necesare condiţii mai energice şi anume soluţii concentrate de acizi tari sau amestecuri ale acestora (apă regală sau amestec Lunge), la cald:

$$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O \qquad (vi.25)$$

Metalele şi aliajele acestora se dizolvă în acizi tari, în funcţie de poziţia lor în scara tensiunilor electrolitice. Astfel, metalele caracterizate prin potenţiale de ionizare mari

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(cele situate înaintea hidrogenului) se pot dizolva în soluţii de acizi tari neoxidanţi cum este HCl:

$$M(II) + 2HCl = MCl_2 + H_2 \qquad (vi.26)$$

În schimb metalele aşezate după hidrogen se dizolvă în amestec de acizi tari cu caracter oxidant (apă regală, amestec Lunge):

$$3M(II) + 2NO_3^- + 8H^+ = 3M^{2+} + 2NO + 4H_2O \qquad (vi.27)$$

O poziţie specială o ocupă metalele care formează hidroxizi cu caracter amfoter (amfoliţi). Acestea şi aliajele lor se pot dizolva în soluţii de acizi sau baze tari:

$$Al(III) + 3HCl = AlCl_3 + 3/2H_2 \qquad (vi.28)$$

$$Al(III) + 3OH^- + 3H_2O = [Al(OH)_6]^{3-} + 3/2H_2 \qquad (vi.29)$$

6.2.4.2. Dizolvarea pe cale uscată

Acest tip de dizolvare este necesară în cazul probelor de minereuri şi roci în a căror compoziţie intră compuşi naturali anorganici (oxizi, silicaţi, sulfaţi, sulfuri, etc.) cu o reţea cristalină deosebit de stabilă. Pentru a depăşi valorile mari ale energiei de reţea sunt necesare condiţii energice de dizolvare. Acest gen de dizolvare, numit şi dezagregare, se bazează pe topirea probelor cu fondanţi, la temperaturi de peste 1000 °C. Fondanţii pot fi compuşi acido–bazici, redox, sulfuranţi şi pirohidrolitici.

Topirea alcalină. În acest caz se utilizează ca fondant carbonatul de sodiu sau de potasiu, sau mai bine amestecul $NaKCO_3$ (căci K_2CO_3 scade punctul de topire al amestecului fondant–probă). Procesul de dizolvare se explică prin aceea că, la temperatură ridicată, se inversează scara bazicităţii anionilor, în sensul $CO_3^{2+} > F^- > Cl^- > I^- > Br^- > SO_4^{2-}$. Ceea ce înseamnă că, dacă la temperatura camerei CO_3^{2-} este dizlocuit din sărurile sale de ceilalţi anioni amintiţi, la temperatură ridicată bazicitatea sa creşte în aşa măsură încât poate substitui chiar şi SO_4^{2-}. Mai mult, la aceste temperaturi anionul carbonat disociază:

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + O^{2-} \qquad (vi.30)$$

Adică, pe lângă bazicitatea mare a carbonatului însuşi, el este şi o sursă de anioni O^{2-} care sunt şi mai bazici. Aşa se explică faptul că prin topire alcalină pot fi dizolvaţi ***silicaţii***, ***sulfaţii*** şi ***oxizii naturali***:

$$2KAlSi_3O_8 + 2Na_2CO_3 + 3K_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} \longrightarrow Al_2(CO_3)_3 + 2Na_2SiO_3 + 4K_2SiO_3 + 2CO_2\uparrow \qquad (vi.31)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$BaSO_4 + NaKCO_3 \xrightarrow{t^\circ} BaCO_3 + NaKSO_4 \quad (vi.32)$$

$$Al_2O_3 + O^{2-} \xrightarrow{t^\circ} 2AlO_2^{2-} \quad (vi.33)$$

$$(SiO_2)_n + nO^{2-} \xrightarrow{t^\circ} nSiO_3^{2-} \quad (vi.34)$$

Mai amintim că topirea amestecului (1 parte probă la 7 părți fondant) se efectuează în creuzete de platină. După răcire, topitura se reia cu apă distilată, excepție facând carbonatul de bariu care se dizolvă în HCl diluat.

Topirea acidă. Ca fondant se utilizează în special sulfatul acid de potasiu ($KHSO_4$) și unele săruri de amoniu. La încălzire, $KHSO_4$ suferă o serie de transformări:

$$2KHSO_4 \xrightarrow{t^\circ} H_2O\uparrow + K_2S_2O_7$$
$$K_2S_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} K_2O + 2SO_3 \quad (vi.35)$$

Trecerea sulfatului acid în pirosulfat ($K_2S_2O_7$) are loc cu eliminare de apă și din această cauză, topitura trebuie menținută la temperatură redusă pentru a elimina treptat apa. În caz contrar topitura se umflă, depășește marginile creuzetului și pot avea loc pierderi de probă sau accidente. Este mai bine ca proba să se amestece direct cu pirosulfat de potasiu, în creuzet de porțelan și să se mențină la flacăra unui bec de gaz sau în cuptor electric (~ 30 minute) după care topitura se răcește și se reia cu apă.

Agentul dezagregant, SO_3, poate dizolva oxizii naturali de aluminiu și de titan:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2(SO_4)_3 \quad (vi.36)$$

$$TiO_2 + 2SO_3 \xrightarrow{t^\circ} Ti(SO_4)_2 \quad (vi.37)$$

Oxizii naturali se pot trece în soluție și prin topire cu săruri de amoniu, conform reacțiilor:

$$Fe_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} 2FeCl_3 + 6NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (vi.38)$$

$$Al_2O_3 + 3(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (vi.39)$$

$$SnO_2 + 4NH_4I \xrightarrow{t^\circ} SnI_4 + 4NH_3\uparrow + 2H_2O\uparrow \quad (vi.40)$$

Topire cu fondanți redox. Fondanții pot fi oxidanți (peroxid de sodiu, nitrat de potasiu) sau reducători (KCN). Prin topire cu aceștia se pot dizolva oxizii metalici care manifestă un pronunțat caracter redox, ca de exemplu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2CrO_4 + Na_2O \qquad (vi.41)$$

$$SnO_2 + 2KCN \xrightarrow{t^\circ} Sn + 2KCNO \qquad (vi.42)$$

Topire sulfurantă. În acest caz agentul de dizolvare este polisulfura de sodiu, care rezultă în reacţia de topire a sulfului cu carbonat de sodiu:

$$4Na_2CO_3 + 10S \xrightarrow{t^\circ} 3Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4CO_2\uparrow \qquad (vi.43)$$

Se pot dizolva astfel sulfurile şi oxizii naturali ai arseniului, stibiului şi staniului. Pentru dizolvare, proba (oxid sau sulfură) se amestecă cu floare de sulf şi carbonat de sodiu într-un creuzet de porţelan şi se topeşte 30 minute crescând treptat temperatura. În acest fel au loc reacţiile de formare a sulfosărurilor solubile, ca de exemplu:

$$SnS_2 + Na_2S_3 \xrightarrow{t^\circ} SnS_3^{2-} + Na_2S_2 \qquad (vi.44)$$

$$2Sn2_3 + 5Na_2CO_3 + 9S \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2SnS_3 + 3Na_2SO_3 + 5CO_2\uparrow \qquad (vi.45)$$

Dezagregare pirohidrolitică. Prin încălzirea unor săruri greu solubile, la 1000 °C, cu vapori de apa sau HCl, acestea se pot dizolva cu uşurinţă. Prin aceasta metodă se pot dizolva unele fluoruri greu solubile, ca tetrafluorura de uraniu, şi sulfatul de bariu:

$$UF_4 + 2H_2O \xrightarrow{1000\ ^\circ C} UO_2 + 4HF\uparrow \qquad (vi.46)$$

$$BaSO_4 + 2HCl \xrightarrow{1000\ ^\circ C} BaCl_2 + H_2O\uparrow + SO_3\uparrow \qquad (vi.47)$$

Explicaţia dizolvării constă în faptul, amintit mai sus, că la temperatură înaltă bazicitatea anionilor F^- şi Cl^- creşte atât de mult încât anionul fluorură poate accepta protonul apei (el se volatilizează sub formă de HF), iar anionul clorură poate substitui SO_4^{2-}.

6.3. PROBLEME

1. Produsul de solubilitate al clorurii de argint, la 25 °C, are valoarea de $1{,}0 \times 10^{-10}$ moli^2 L^{-2}. Să se calculeze concentraţia ionilor de Ag^+ şi Cl^- dintr-o soluţie saturată de AgCl şi solubilitatea molară a clorurii de argint.

RĂSPUNS:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \text{ iar } S = [Ag^+] = [Cl^-]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S^2 = K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10} \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ moli } L^{-1}$$

2. 10 ml soluție 0,2 M de $AgNO_3$ se amestecă cu 10 ml soluție 0,1 M de NaCl. Să se calculeze concentrația ionilor de Cl^- care rămân în soluție la echilibru și solubilitatea clorurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10}$).

RĂSPUNS:

$V_{total} = 10\,ml_{(AgNO_3)} + 10\,ml_{(NaCl)} = 20\,ml$

în care se află $\left|\begin{matrix} 0,2 \times 10 = 2 \text{mmoli } Ag^+ \\ 0,1 \times 10 = 1 \text{mmol } Cl^- \end{matrix}\right|$ $2 - 1 = 1 \text{mmol } Ag^+$ în exces

Excesul de Ag^+, este $\frac{1 \text{mmol}}{20 \text{ml}} = 5,0 \times 10^{-2}$ moli L^{-1},

iar $P_s = K_{sp} = \left[Ag^+\right]_{exces}\left[Cl^-\right] = 1,0 \times 10^{-10}$ moli^2 L^{-2},

de unde se poate calcula concentrația ionilor de Cl^- rămași în soluție ca fiind:

$$\left[Cl^-\right] = \frac{P_s}{\left[Ag^+\right]_{exces}} = \frac{1,0 \times 10^{-10} \text{ moli}^2 L^{-2}}{5,0 \times 10^{-2} \text{ moli } L^{-1}} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ moli } L^{-1}$$

Solubilitatea clorurii de argint se poate calcula in două moduri:

a) $S = \left[Cl^-\right] = 2,0 \times 10^{-9}$ moli L^{-1}

b) $S = \sqrt[n]{\frac{P_s}{n^n \left[M\right]^m_{exces}}} = \frac{1,0 \times 10^{-10} \text{ moli}^2 L^{-2}}{1^1 \times 5,0 \times 10^{-2} \text{ moli } L^{-1}} = 2,0 \times 10^{-9}$ moli L^{-1}

3. Care este concentrația ionilor de argint ce trebuie realizată în soluție de clorură de sodiu $1,0 \times 10^{-3}$ M pentru a începe precipitarea clorurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10}$).

RĂSPUNS:

$$K_{sp} = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right]; \left[Ag^+\right]\left[1,0 \times 10^{-3}\right] = 1,0 \times 10^{-10}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1,0\times10^{-10}\ \text{moli}^2\ L^{-2}}{1,0\times10^{-3}\ \text{moli}\ L^{-1}} = 1,0\times10^{-7}\ \text{moli}\ L^{-1}$$

---

4. Care este solubilitatea PbI_2, în g L^{-1}, dacă $K_{sp} = 7,1\times10^{-9}$ moli^2 L^{-2}.

RĂSPUNS:

Se aplică relațiile (6.11a), de definire a produsului de solubilitate:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = m^m\ n^n\ S^{m+n} = 1^1\times2^2\times S^{1+2} = 7,1\times10^{-9}$$

din care se calculează solubilitatea conform (6.12):

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{1^1\times2^2}} = \sqrt[3]{\frac{7,1\times10^{-9}}{4}} = 1,2\times10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}\times 461\ \text{g mol}^{-1} = 0,55\ \text{g}\ L^{-1}$$

---

5. Calculați solubilitatea molară a $PbSO_4$ ($K_{sp} = 1,6\times10^{-8}$ moli^2 L^{-2}) și comparați-o cu solubilitatea molară a iodurii de plumb ($K_{sp} = 7,1\times10^{-9}$ moli^3 L^{-3})

RĂSPUNS:

Pentru $PbSO_4$: $K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2$ și solubilitatea este:

$$S = \sqrt{1,6\times10^{-8}} = 1,3\times10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}.$$

Pentru PbI_2: $K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 4\ S^3$ și solubilitatea este:

$$S = \sqrt[3]{\frac{7,1\times10^{-9}}{4}} = 1,2\times10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}.$$

Observație: Deși K_{sp} este mai mic, solubilitatea iodurii de plumb este mai mare datorită naturii asimetrice a precipitatului.

---

6. 25 ml soluție de $AgNO_3$ 0,1 M se amestecă cu 35 ml soluție de K_2CrO_4 0,05 M.
a) Calculați concentrațiile fiecărei specii ionice la echilibru ($K_{sp} = 1,1\times10^{-12}$ moli^3 L^{-3})

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Este precipitarea argintului cantitativă (> 99,9 %) ?

RĂSPUNS:

a) Reacția care are loc este:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4$$

În amestec există:

25 ml × 0,10 mmol mL^{-1} = 2,5 mmol $AgNO_3$ și

35 ml × 0,05 mmol mL^{-1} = 1,75 mmol K_2CrO_4.

Deci 1,75 mmoli CrO_4^{2-} reacționează cu 2,5 mmoli $Ag^+ \Rightarrow$ 0,5 mmoli CrO_4^{2-} exces;

V_{total} = (23 + 35) ml = 60 ml; $[CrO_4^{2-}]_{exces}$ = 0,5/60 = 8,3 × 10^{-3} mol L^{-1}

$$\left[Ag^+\right] = S = \sqrt[m]{\frac{K_{sp}}{m^m\left[CrO_4^{2-}\right]_{exces}}} = \sqrt[2]{\frac{1,1\times10^{-12}}{2^2\times\left(8,3\times10^{-3}\right)}} = 1,2\times10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

b) Procentajul de Ag^+ precipitat este:

$$\frac{2,5\text{mmol} - \left(60\,\text{ml}\times 1,2\times10^{-5}\ \text{mmol}\ L^{-1}\right)}{2,5\text{mmol}} \times 100 = 99,97\%$$

sau procentajul care rămâne în soluție (neprecipitat) este:

$$\frac{60\,\text{ml}\times 1,2\times10^{-5}\ \text{mmol}\ L^{-1}}{2,5\text{mmol}} \times 100 = 0,028\%$$ și deci precipitarea este cantitativă.

---

7. Care este solubilitatea cromatului de argint, (K_{sp} = 2,0× 10^{-12} $moli^3$ L^{-3}) dacă se precipită ionii cromat cu un exces de $AgNO_3$ de 10^{-1} mol L^{-1}.

RĂSPUNS:

$$S = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{n^n\left[M\right]^m_{exces}}} = \sqrt[1]{\frac{K_{sp}}{1^1\left[10^{-1}\right]^2}} = \frac{2,0\text{x}10^{-12}}{10^{-2}} = 2,0\text{x}10^{-10}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

---

8. Care este pH–ul necesar începerii precipitării hidroxidului de magneziu (K_{sp} = 5,5× 10^{-12} $moli^2$ L^{-2})?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{Mg(OH)_2}} = \frac{10^{-3}}{58} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{sau}$$

$$S = \frac{K_{sp} \times 10^{-n\,pH}}{K_w^{\,n}};\ \frac{10^{-3}}{58} = \frac{5,5 \times 10^{-12} \times 10^{-n\,pH}}{\left(10^{-14}\right)^2} \Rightarrow 10^{-2pH} = 10^{-21,5}$$

și valoarea pH–ului de începere a precipitării este ≥ 10,75.

---

9. Care este pH–ul necesar precipitării hidroxidului feric ($K_{sp} = 3,8 \times 10^{-38}$ moli^2 L^{-2}, $M_{Fe(OH)_3} = 107$)?

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{Fe(OH)_3}} = \frac{10^{-3}}{107} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

$$S = \frac{K_{sp} \times 10^{-n\,pH}}{K_w^{\,n}};\ \frac{10^{-3}}{107} = \frac{3,8 \times 10^{-38} \times 10^{-3pH}}{\left(10^{-14}\right)^3} \Rightarrow 10^{-3pH} = 10^{-10,5}$$

și valoarea pH–ului de începere a precipitării este ≥ 3,5.

---

10. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului carbonic ($K_{a_1} = 4,3 \times 10^{-7}$ și $K_{a_2} = 5,6 \times 10^{-11}$), să se calculeze pH–ul necesar precipitării carbonatului de calciu ($K_{sp} = 4,8 \times 10^{-9}$ moli^2 L^{-2}).

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{CaCO_3}} = \frac{10^{-3}}{100} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \times \frac{10^{-mpH}}{K_{a_1} K_{a_2}}} \text{ și } \left(10^{-5}\right)^2 = \frac{4,8\times10^{-9}}{1^1 \times 1^1} \times \frac{10^{-2pH}}{4,3\times10^{-7} \times 5,6\times10^{-11}}$$

$$\Rightarrow 10^{-2pH} = 10^{-18,3}$$

și valoarea pH–ului de începere a precipitării este ≥ 9,15.

---

11. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului oxalic, $K_{a_1} = 5,9\times10^{-2}$ și $K_{a_2} = 6,5\times10^{-5}$, să se calculeze pH–ul necesar precipitării CaC_2O_4 ($K_{sp} = 2,6\times10^{-9}$ moli^2 L^{-2}).

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{CaC_2O_4}} = \frac{10^{-3}}{128} = 7,8\times10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \times \frac{10^{-mpH}}{K_{a_1} K_{a_2}}} \text{ și}$$

$$\left(7,8\times10^{-6}\right)^2 = \frac{2,6\times10^{-9}}{1^1 \times 1^1} \times \frac{10^{-2pH}}{5,9\times10^{-2} \times 6,5\times10^{-5}} \Rightarrow 10^{-2pH} = 10^{-7,06}$$

și valoarea pH–ului de începere a precipitării este ≥ 3,53.

---

12. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului sulfhidric, $K_{a_1} = 1,0\times10^{-7}$ și $K_{a_2} = 1,0\times10^{-15}$, să se calculeze pH–ul necesar precipitării CoS ($K_{sp} = 3,0\times10^{-23}$ moli^2 L^{-2}).

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{CoS}} = \frac{10^{-3}}{91} = 1,1\times10^{-5} \text{ molL}^{-1} \text{ sau:}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m\, n^n} \times \frac{10^{-m\,pH}}{K_{a_1}\, K_{a_2}}} \quad \text{și}$$

$$\left(1{,}1\times10^{-5}\right)^2 = \frac{3{,}0\times10^{-23}}{1^1\times1^1} \times \frac{10^{-2\,pH}}{1{,}0\times10^{-7}\times1{,}0\times10^{-15}} \Rightarrow 10^{-2\,pH} \approx 4\times10^{-10} = 10^{-9{,}4}$$

și valoarea pH–ului de începere a precipitării este ≥ 4,7.

---

13. Să se calculeze solubilitatea molară a sulfatului de plumb ($K_{sp} = 2{,}0\times10^{-8}$ moli^2 L^{-2}) în prezența unei concentrații de 10^{-1} mol L^{-1} de nitrat de potasiu.

RĂSPUNS:

Conform relației (6.16) solubilitatea se poate exprima ca: $S = \frac{S_0}{f_a}$ și deci:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m\, n^n\, f_{SO_4^{2-}}\, f_{Pb^{2+}}}},$$

μ pentru KNO_3 este: $\mu = \frac{1}{2}\left(C\times1^1 + C\times1^1\right) = \frac{2C}{2} = C = 10^{-1}$ mol L^{-1}

și $f_{SO_4^{2-}} = f_{Pb^{2+}} = 0{,}33$.

$$S = \sqrt[1+1]{\frac{2{,}0\times10^{-8}}{1^1\times1^1\times(0{,}33)^2}} = \frac{1{,}41\times10^{-4}}{0{,}33} = 4{,}0\times10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

---

14. Să se calculeze solubilitatea clorurii de argint ($K_{sp} = 1{,}0\times10^{-10}$ moli^2 L^{-2}) în prezența unei concentrații de 1,0 mol L^{-1} NH_3, știind că β_1 , pentru $Ag(NH_3)^+$, este $1{,}6\times10^3$ și β_2, pentru $Ag(NH_3)_2^+$, este de $9{,}1\times10^3$.

RĂSPUNS:

Se aplică ecuația de calcul a solubilității pentru cazul complexării:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m\, n^n}\,\Psi^m} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m\, n^n}\left(1+\beta^1\left[NH_3\right]+\beta_1\,\beta_2\left[NH_3\right]^2\right)^1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \beta_1 \beta_2 [NH_3]^2}$$

$$S = \sqrt[1+1]{\frac{10^{-10}}{1^1 \times 1^1} \times 1,6 \times 10^3 \times 9,1 \times 10^3 \times 1^2} \approx \sqrt{10^{-10} \times 1,46 \times 10^7} \approx 3,8 \times 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}$$

---

15. Să se calculeze solubilitatea iodurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10}$ moli^2 L^{-2}) în prezența unei concentrații de 1,0 mol L^{-1} NH_3, știind că β_1 , pentru $Ag(NH_3)^+$, este $1,6 \times 10^3$ și β_2, pentru $Ag(NH_3)_2^+$, este de $9,1 \times 10^3$.

RĂSPUNS:

Se aplică ecuația de calcul a solubilității pentru cazul complexării:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \Psi^m} = \sqrt[1+1]{\frac{10^{-16}}{1^1 \times 1^1} \times 1,46 \times 10^7}$$

$$S = \sqrt{1,46 \times 10^{-9}} \approx 3,8 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

---

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa, I. Paralescu, *Chimie Analitică*,
   Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977

2. Gr. Popa, V. Croitoru, *Chimie Analitică-Gravimetrie*,
   Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977

3. Gr. Popa, Ş. Moldoveanu, *Reactivi organici în chimia analitică*,
   Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1976

4. L. Kékedy, *Chimie analitică calitativă*,
   Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982

5. C. Luca, Al. Duca, I. Crişan, *Chimie analitică şi analiză instrumentală*,
   Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984

6. P. Spacu, M. Brezeanu, *Chimia combinaţiilor complexe*,
   Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974

7. V. Magearu, *Controlul analitic al proceselor biotehnologice*,
   Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988

8. V. Croitoru, D. Constantinescu, *Aplicaţii şi probleme de chimie analitică*,
   Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971

9. Gh. Morait, L. Roman, *Chimie Analitică*,
   Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983

10. I. M. Koltohoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, *Treatise on Analitical Chemistry, Part I. Theory and Practice, Vol. I*,
    The Interscience Encyclopaedia, Inc., New York

11. G. D. Christian, *Analytical Chemistry*,
    J. Wiley & So., Inc., 5th edition, 1994

12. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*,
    W. H. Freeman & Co., New York, 1987

13. D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, *Chimie Analitică*,
    Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989

14. K. Burger, *Organic Reagents in Metal Analysis*,
    Pergamon Press, Budapesta, 1973

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 435/1998,
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

VERIFICAT
2017

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN - 973 - 575 - 240 - 9

Lei 14480

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro